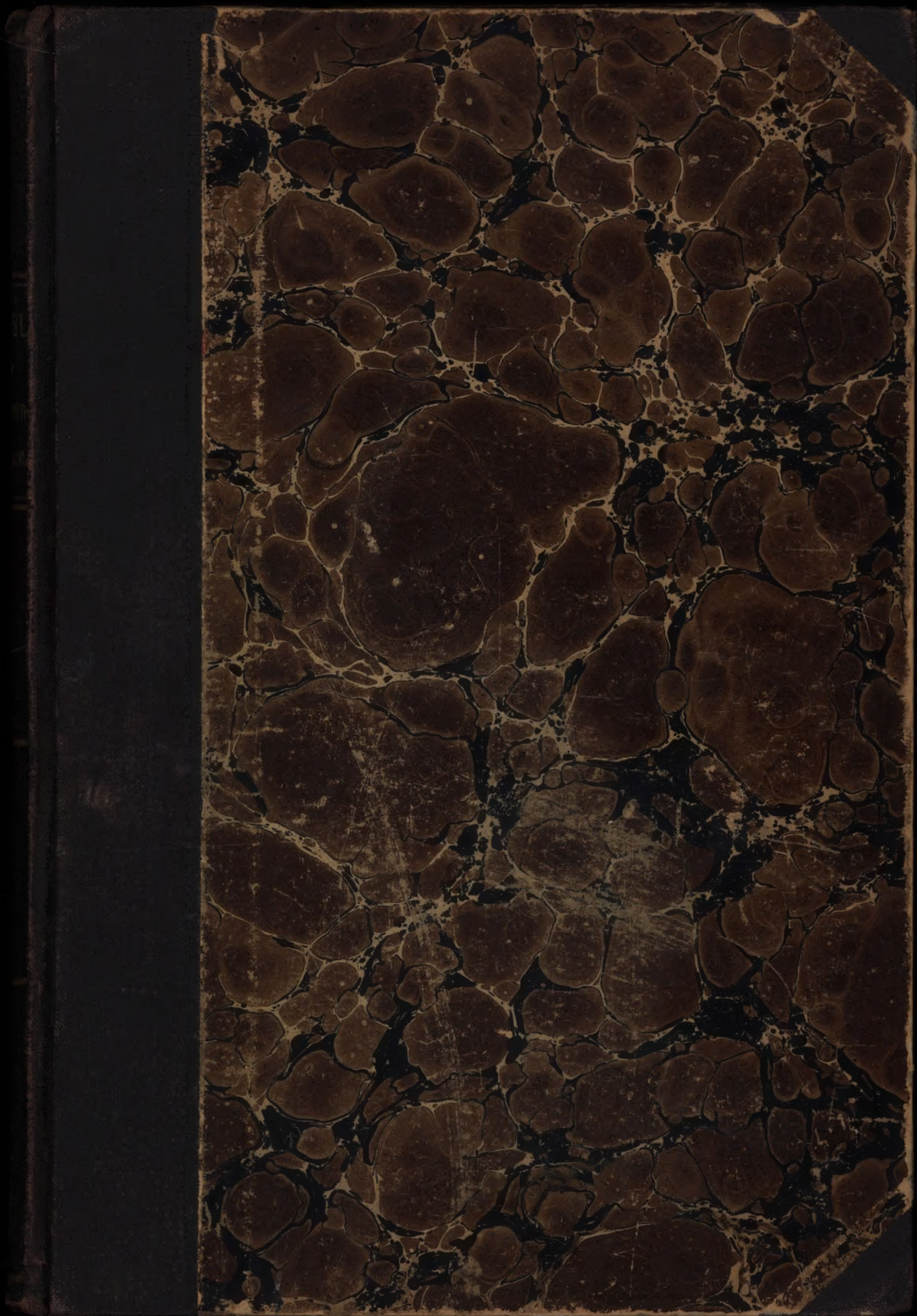


Die

Collodium-Emulsion

und

ihre Anwendung für die photographische Aufnahme von Oelgemälden, Aquarellen, photographischen Copien und Halbton-Originalen jeder Art.

Von

Arthur Freiherrn von Hübl,
k. u. k. Major und Vorstand der technischen Gruppe im k. u. k. militär-geographischen Institute in Wien.

Mit 3 Holzschnitten und 3 Tafeln.



Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1894.

Vorwort.

In den Reproductions-Ateliers benutzt man gegenwärtig häufig den Collodium-Emulsionsprocess, ein Verfahren, das vor ca. 20 Jahren vielfach ausgeübt, dann durch die Gelatineplatte verdrängt, fast in Vergessenheit gerathen war. Seine Wiederaufnahme danken wir Dr. E. Albert; er zeigte den überraschend günstigen Einfluss des Eosinsilbers auf das Verhalten der Collodium-Emulsion und hat durch die in seiner Anstalt ausgeführten Gemälde-Reproductionen die volle, practische Brauchbarkeit seines Verfahrens bewiesen.

Die Collodium-Emulsion lässt sich sehr leicht für die minder brechbaren Strahlen empfindlich machen, ist daher nicht nur für die correcte, photographische Aufnahme farbiger Objecte, Gemälde etc. besonders brauchbar, sondern gewinnt auch mit Rücksicht auf den gegenwärtig angestrebten photographischen Drei-Farbendruck erhöhte Bedeutung; dabei ist sie bequemer und leichter zu handhaben, als die Gelatineplatte.

Die Literatur über diesen Zweig der Photographie ist eine ziemlich beschränkte. In Dr. J. M. Eder's Handbuch der Photographie, II. Theil, erscheint zwar dieses Verfahren in sorgfältiger und eingehender Weise bearbeitet,

aber beim Erscheinen dieses Bandes im Jahre 1885 war die practische Brauchbarkeit der durch Farbstoffe sensibilisirten Collodium-Emulsionen noch unbekannt und seit dieser Zeit sind nur vereinzelte, diesbezügliche Mittheilungen erschienen.

Diese Lücke soll durch vorliegende Arbeit ausgefüllt werden. Der Verfasser hat der Collodium-Photographie seit vielen Jahren die vollste Aufmerksamkeit geschenkt, war bemüht, die aus früherer Zeit stammenden Mittheilungen über den Emulsionsprocess mit den, durch das Studium der Gelatineplatte geklärten Anschauungen in Einklang zu bringen und allgemein giltige Grundsätze über die Darstellung und Anwendung der Emulsion festzustellen. Die so gewonnenen Resultate bilden den I. Abschnitt dieses Heftes.

Auf Grund der erlangten Erkenntniss studirte der Verfasser die Eigenschaften der durch Farbstoffe sensibilisirten Emulsionen und gelangte zu den im II. Abschnitte gegebenen Vorschriften für die farbenempfindlichen Collodium-Emulsionsprocesse.

Um das angestrebte Ziel zu erreichen, waren zahlreiche, zeitraubende Versuche nothwendig, bei deren Ausführung der Verfasser durch die Herren Official Otto Sommer und Assistenten Friedrich Pichler wirksamst unterstützt wurde.

Da der Verwendbarkeit der Collodium-Emulsion für Trockenplatten gegenwärtig keinerlei Bedeutung zugeschrieben werden kann, fand auch dieser Gegenstand hier keine weitere Beachtung. Dagegen wurde den Eigenthümlichkeiten der Pigmentfarben, weil mit der Verwen-

dung der Emulsion für Reproductionszwecke in engstem Zusammenhange stehend, volle Aufmerksamkeit geschenkt und es wurde dieser, sonst meist oberflächlich behandelte Theil der Optik als Einleitung zu den farbenempfindlichen Verfahren ziemlich eingehend behandelt. Die Kenntniss des spectralen Verhaltens der Pigmentfarben und die Wirkungsweise der Farbstoffe als Sensibilisatoren, geben dem Reproductions-Photographen sichere Anhaltspunkte für die erreichbaren Ziele der orthochromatischen Photographie.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Stoffes wurde dem practischen Bedürfnisse in erster Linie Rechnung getragen, es wurden nur wirklich erprobte Vorschriften aufgenommen und in ausführlicher Weise beschrieben. Dabei wurde aber die theoretische Seite des Gegenstandes nicht vernachlässigt und stets so weit berücksichtigt, als es für das Verständniss der einzelnen Vorgänge nothwendig erschien.

Wien, im October 1893.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

II. Abschnitt.



Einleitung.

Im photographischen Negativprocess benutzt man seit seiner Erfindung ausschliesslich Jod- und Bromsilber als lichtempfindliche Substanzen und es ist bisher nicht gelungen, einen selbst nur theilweise brauchbaren Ersatz für diese Körper zu finden.

Während das Chlorsilber im photographischen Copierprocess bald mit bestem Erfolge durch Eisen-, Uran- und Chromsalz-Mischungen ersetzt werden konnte, der Silbercopie sich das Platin- und Pigmentbild ebenbürtig zur Seite stellte, blieb man im Negativ-Verfahren stets auf Jod- und Bromsilber beschränkt und alle Fortschritte auf diesem Gebiete sind nur aus Modificationen in der Anwendungsweise und Behandlung dieser beiden Silbersalze hervorgegangen.

Jod- und Bromsilber sind unlösliche, pulverige Körper, sie lassen sich als solche nicht auf dem im Negativprocess nothwendigen transparenten Träger (der Glasplatte) zu einer photographisch brauchbaren Schicht ausbreiten; es müssen zu diesem Zwecke colloïdale Substanzen — Bindemittel — benutzt werden, die eine Vereinigung der Silbersalztheilchen unter einander zu einem gleichmässigen, am Träger haftenden Ueberzug ermöglichen.

Man versuchte anfangs Stärkekleister, Pflanzenschleim, Gelatine, Eiweiss u. s. w., bis 1851 Archer die Anwendung des Collodiums beschrieb, wodurch die Frage des

Bindemittels für eine lange Reihe von Jahren erledigt war. Die Leichtigkeit, mit der sich das Collodium wegen Flüchtigkeit des Lösungsmittels zu gleichmässigen Schichten ausbreiten lässt, wie nicht minder sein indifferentes Verhalten gegen alle Silbersalze, die vollkommene Durchsichtigkeit des Ueberzuges, seine Unlöslichkeit in Wasser, waren Vorzüge, die diesem Präparate bald die allgemeinste Anwendung sicherten. Es gelang auch bis heute nicht, ein bequemeres und leichter verwendbares Bindemittel zu finden und nur die Unmöglichkeit, mit Collodium hochempfindliche Schichten herzustellen, war Ursache, dass es Ende der Siebziger Jahre zum Theile verlassen wurde und man sich der umständlich und schwierig zu behandelnden Gelatine zuwandte.

Um eine geeignete Vertheilung des unlöslichen, festen Jod- und Bromsilbers in dem Bindemittel zu erzielen, erzeugte man anfangs diese Silbersalze in der auf der Platte ausgebreiteten Collodiumschichte.

Dieser Vorgang besteht bekanntlich darin, dass man das Collodium mit löslichen Jod- oder Bromsalzen versetzt, auf die Glasplatte aufgiesst und durch Baden in einer Silbernitrat-Lösung die Bildung von fein vertheiltem Jod- oder Bromsilber in der Schichte herbeiführt.

Das Verfahren wird als nasser Badeprocess bezeichnet und es bietet in gewissen Fällen so bedeutende Vortheile, dass es in fast unveränderter Form auch heute noch vielfach benutzt wird.

Um das zeitraubende und bei grossen Formaten unbequeme Baden der Platten in dem ziemlich concentrirten Silberbade zu umgehen, wurde das Jod- oder Bromsalzhaltige Collodium vor dem Aufgiessen mit Silbernitrat versetzt, also die Bildung von lichtempfindlichem Jod- oder Bromsilber in dem noch flüssigen Bindemittel herbeigeführt. Derartige Präparate wurden als Bromcollodium bezeichnet und die Präparation der Platte beschränkte sich

lediglich auf ein Uebergiessen mit der lichtempfindlichen Flüssigkeit.

Wird eine schleimige, zähe Flüssigkeit (Collodium, Gelatine-, Gummi-Lösung etc.), die gelöstes Bromsalz enthält, mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich das Bromsilber in so fein vertheilter Form aus, dass es sich lange Zeit freischwebend erhält und die Herstellung sehr gleichmässiger Schichten ermöglicht. Man nennt Flüssigkeiten, welche fein vertheilte, feste Körper in Suspension enthalten, Emulsionen und bezeichnete daher das früher angeführte Verfahren später als Emulsionsprocess.

Die erste brauchbare Emulsion dürfte 1864 von Sayce veröffentlicht worden sein.

Von 1865 bis 1880 hat man sich vielfach mit dem Collodium-Emulsionsprocess befasst, der besonders für Trockenplatten bei Landschafts-Aufnahmen Verwendung fand. Carey Lea, Warnerke, Chardon, Cooper, Liesegang und andere haben zahlreiche Vorschriften für die Anfertigung von Emulsionen veröffentlicht, während Dr. H. W. Vogel und später Dr. J. M. Eder durch ihre experimentalen Arbeiten eine Klärung der vielfach verworrenen Ansichten über den Einfluss des Silberüberschusses, der Säuren, der Sensibilisatoren u. s. w. herbeiführten.

Mittlerweile entdeckte 1873 Dr. H. W. Vogel die Sensibilisirung des Bromsilbers durch Farbstoffe, jene Thatsache, die es möglich machte, ein altes Uebel der Photographie — die falsche Wiedergabe der Farbe — zu überwinden und die, obwohl anfangs vielfach angefochten, doch die Grundlage zur modernen orthochromatischen Photographie lieferte.

Dr. H. W. Vogel stellte nämlich die Thatsache fest, dass Bromsilber für Lichtstrahlen einer beliebigen Farbe empfindlich gemacht werden kann, wenn der photographischen Schichte ein Farbstoff zugesetzt wird, der die betreffenden Strahlen absorbirt.

Gestützt auf diese Versuche veröffentlichte Ducos de Hauron 1878 einen farbenempfindlichen Process mit Eosin-Collodium für sein heliochromes Verfahren, das zwar diesem Zwecke nicht entsprach, sich aber für die farbenrichtige, photographische Aufnahme von Gemälden so vorzüglich bewährte, dass es in mehreren grossen Ateliers auch in neuester Zeit noch Verwendung findet.

1879 beginnt die mit Gelatine-Lösungen bereitete Emulsion, über deren Darstellung die ersten Nachrichten von Maddox veröffentlicht wurden, allgemein bekannt zu werden. Anfangs begegnete man dem neuen Verfahren mit grossem Misstrauen, man konnte sich nur schwer von dem im Gebrauche so bequemen Collodium trennen, aber die von Wratten in Handel gebrachten Platten überzeugten bald von den Vorzügen der Gelatine-Trockenplatte. Alle Experimentatoren wendeten sich plötzlich der Gelatine zu, die Collodium-Emulsion verschwindet aus der Praxis und in den Zeitschriften hören alle Nachrichten über dieses Verfahren auf.

Erst 1882 machte Dr. E. Albert auf die Brauchbarkeit der Collodium-Emulsion erneuert aufmerksam, indem er mittheilte, dass dieses Verfahren in seiner Anstalt für die orthochromatische Aufnahme von Gemälden Anwendung findet.

Er veröffentlichte gleichzeitig die Reproduction einer Farbtafel, aus welcher die ausgezeichnete Gelbgrün-Empfindlichkeit der Emulsion zu ersehen war. Das Verfahren selbst wurde geheim gehalten und erst sechs Jahre später entschloss sich Dr. Albert, die Emulsion in den Handel zu bringen und das Princip der Sensibilisirung bekannt zu geben. Dr. Albert theilte mit, dass eine Collodium-Emulsion mit einer ammoniakalischen Lösung von Eosinsilber versetzt, wesentlich an Empfindlichkeit gewinnt und sich für die richtige Wiedergabe der Farben vorzüglich eignet.

Damit trat die Verwendbarkeit der Collodium-Emulsion in ein neues Stadium; vielfach wurde die Herstellung solcher Präparate mit meist gutem Erfolge versucht und in hervorragenden Reproductions-Anstalten eingeführt. Diese erneuerte Aufnahme der Collodium-Emulsion wurde überdies durch einen weiteren Umstand erleichtert: man hatte über die Entwicklung von Emulsionsplatten reichlich Erfahrungen gesammelt, denn man war zu diesem Studium durch die allgemeine Einführung der Gelatineplatten gezwungen.

Das auf der lichtempfindlichen Schichte der Platte entstehende Bild muss bekanntlich erst durch Behandlung mit reducirenden Lösungen sichtbar gemacht, es muss hervorgerufen, entwickelt werden. Für die nasse, mit Silbernitrat imprägnirte Badeplatte benutzte man ausschliesslich die sogenannten physikalischen Entwickler; es sind Lösungen von reducirenden Substanzen (Eisenvitriol, Pyrogallussäure etc.), deren Wirkung durch Zusatz von Säure entsprechend geregelt wird. Solche Lösungen scheiden aus dem der Collodiumschichte anhaftenden Silbernitrat langsam metallisches Silber ab, das sich an den vom Lichte getroffenen Stellen der Jod- oder Bromsilberschichte als zartes graues Pulver ablagert. Eine Reduction des Jod- oder Bromsilbers findet dabei nicht statt und in diesem Sinne ist der Process ein physikalischer. Bei photographischen Schichten, die keinen bedeutenden Ueberschuss von Silbernitrat enthalten, wie dies bei Emulsionsplatten der Fall ist, verwendet man zweckmässiger Reductionsmittel, die zwar nicht im Stande sind, das unbelichtete Emulsions-Bromsilber zu reduciren, aber doch kräftig genug wirken, um die vom Lichte getroffenen Theilchen in metallisches Silber zu verwandeln. Bei diesem Vorgange spielt sich ein chemischer Process, die Reduction des Bromsilbers ab, man bezeichnet ihn daher als chemische Entwicklung.

So lange der nasse Badeprocess in Verwendung stand, benutzte man auch ausschliesslich die physikalische Entwicklung und erst mit Einführung der Collodium-Trockenplatten lernte man die alkalisch gemachte Pyrogallussäure, den ersten chemischen Entwickler, verwenden. Die Benutzung der Collodium-Trockenplatten blieb aber doch nur eine beschränkte und wenn nur halbwegs möglich, verwendete auch der Landschafts-Photograph die sicherer und rascher arbeitende nasse Badeplatte.

Aus diesem Grunde wurde die chemische Entwicklung nicht weiter ausgebildet, sie blieb auf Mischungen von Pyrogallussäure mit verschiedenen Alkalien beschränkt. Erst als sich die Gelatineplatte Bahn gebrochen hatte, der nasse Process aus den Portrait-Ateliers verschwand, der Landschafts-Photograph seine Cassetten mit haltbaren, lichtempfindlichen Trockenplatten füllen konnte und das Amateurwesen zu blühen begann, wurde die chemische Entwicklung weiter ausgebildet und eine grosse Zahl neuer, bisher nicht bekannter Reductionsmittel für diesen Zweck brauchbar befunden. Eisenoxalat, Hydroxylamin, Hydrochinon, Diamidophenol, Amidol, Metol, Glycin etc. wurden als Entwickler eingehend studirt und fanden Eingang in die Praxis.

Das Studium des Entwicklungs-Phänomens, die Kenntniss zahlreicher, brauchbarer Entwicklungs-Substanzen erleichtert jetzt wesentlich das Arbeiten mit Collodium-Emulsion, denn viele der neuen Reductionsmittel sind gerade für diesen Process weit geeigneter, als es die alte Pyrogallussäure war.

So stehen gegenwärtig drei Negativprocesse in Verwendung: die Gelatineplatte hat sich durch ihre hohe Lichtempfindlichkeit und unverletzliche Schicht das Portrait- und Landschaftsfach erobert, während die beiden Collodium-Verfahren die Reproductions-Photographie beherrschen.

Die nasse Badeplatte liefert wegen der physikalischen Entwicklung Negative nach Strichzeichnungen, deren Schärfe durch kein anderes Verfahren zu erreichen ist. Hier hat die Gelatineplatte nicht entsprochen, sie wurde zwar für diesen Zweck versucht, bald aber wieder verlassen. Das zweite Collodium-Verfahren, der Emulsionsprocess, ist berufen, die Gelatineplatte bei der Reproduction von Halbtonzeichnungen zu ersetzen, denn es bietet besonders bei der Aufnahme farbiger Originale so bedeutende Vortheile, dass seine allgemeine Einführung kaum mehr zweifelhaft erscheinen kann.



I. Abschnitt.

Die Photographie mit Collodium-Emulsion.

Um eine Collodium-Emulsion darzustellen, mischt man ein lösliches Bromsalz mit Silbernitrat bei Gegenwart von Collodium, wobei durch Wechselwirkung Bromsilber und das entsprechende salpetersaure Salz entsteht. Dieses, sowie der zur Lösung des Brom- und Silbersalzes nothwendige Wasserzusatz zum Collodium sind bei Verwendung der Emulsion meist störend, müssen also entfernt werden. Man erreicht dies dadurch, dass man entweder die mit der Emulsion überzogene Platte nach dem Erstarren der Schicht mit Wasser wäscht, oder die flüssige Emulsion mit viel Wasser in Berührung bringt, die ausgeschiedenen, festen Bromsilber-Collodiumflocken sammelt, trocknet und erneuert in Aether-Alkohol löst (gewaschene Emulsion).

Die mit Collodium-Emulsion überzogene Platte kann entweder gleich nach dem Giessen in noch feuchtem Zustande, oder nach dem Trocknen benutzt werden. Gegenwärtig verwendet man ausschliesslich feuchte Collodium-Emulsionsplatten, weil für die Arbeiten im Atelier der trockene Zustand der Platte keinen Vortheil bietet, und in der Landschafts-Photographie die Gelatineplatte durch die Collodiumplatte vorläufig nicht ersetzt werden kann.

Zum Hervorrufen des latenten Bildes werden lediglich chemische Entwickler benutzt.

I. Collodium und Bromsilber.

Die wesentlichen Bestandtheile jeder Emulsion sind Collodium und Bromsilber.

Die anderen für die Emulsions-Bereitung etwa tauglichen Silbersalze, wie Jod- und Chlorsilber, haben sich durchaus nicht bewährt[1]). Ersteres lässt sich überhaupt nur schwierig in die geeignete, fein vertheilte Form bringen und liefert höchst unempfindliche Emulsionen, während Chlorsilberschichten der Behandlung mit etwas kräftigen Entwicklern nicht widerstehen, daher dichte Schleier resultiren. Bei Anwendung von schwachen Entwicklern ist die Empfindlichkeit der Chlorsilber-Emulsion sehr gering.

Ein mässiger Zusatz von Chlorsilber zur Bromsilber-Emulsion erweist sich aber in gewissen Fällen sehr vortheilhaft. Er erniedrigt die Empfindlichkeit der Emulsion nicht, erschwert auch nicht das Entwickeln, denn die Platten haben keine Tendenz zur Verschleierung, wirkt aber äusserst günstig auf die Sensibilisirungsfähigkeit durch Farbstoffe. Ein Zusatz von Jodsilber muss unbedingt als schädlich bezeichnet werden; die Empfindlichkeit sinkt und es ist nicht möglich, brillante kräftige Negative zu erhalten.

Das Collodium. Taucht man Baumwolle in concentrirte Salpetersäure, so verändert sich ihr Aussehen in keiner Weise, sie verbrennt aber, einer Flamme genähert, mit grosser Geschwindigkeit und ist in gewissen Flüssigkeiten, z. B. Aether-Alkohol, löslich geworden. Statt der Baumwolle kann auch jeder andere, aus Pflanzenfasern (Cellulose) bestehende Körper in gleicher Weise verändert werden und man nennt diese Umwandlungs-Producte Pyroxyline. Die Lösungen von Pyroxylin in Aether-Alkohol bezeichnet man als Collodium.

---

1) Eder, Handbuch, Band II, S. 230).

Statt concentrirter Salpetersäure benutzt man zweckmässiger ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure und je nach der Zusammensetzung und Concentration desselben, der Temperatur und der Dauer ihrer Einwirkung erhält man Pyroxyline von wesentlich verschiedenen Eigenschaften. Bei längerer Digestion, ca. 24 Stunden, und concentrirten Säuren bildet sich ein Präparat, das beim Erhitzen verpufft und durch Schlag oder Stoss zur Explosion gebracht werden kann, es ist die bekannte Schiessbaumwolle. Sie ist in Aether-Alkohol sowie in Eisessig und Essigäther unlöslich und quillt mit Aceton zu einer durchsichtigen Gallerte auf.

Verdünnt man das Säuregemisch mit etwas Wasser und behandelt damit die Baumwolle durch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, oder kurze Zeit bei 60—80 Grad, so erhält man in Aether-Alkohol sowie Essigäther lösliche Producte: die Collodiumwolle.

Die kalt bereiteten Wollen zeigen meist einen langen, festen Faden, ihre Lösung in Aether-Alkohol ist dickflüssig und giebt, auf eine Glasplatte aufgegossen, eine feste, lederartige Schicht. Bei hoher Temperatur hergestellte Collodiumwolle ist gewöhnlich kurzfaserig, brüchig, staubig und liefert bei gleichem Procentgehalt ein dünnflüssiges Collodium, das eine mürbe, poröse, in feuchtem Zustande leicht verletzliche Schichte bildet. Zwischen diesen beiden, in ihren Eigenschaften extremen Präparaten liegen die verschiedenen Handelssorten.

In früherer Zeit benutzte man für Emulsionen mit Vorliebe eine kurzfaserige, brüchige Wolle; die poröse, mürbe Schicht sollte das Eindringen des Entwicklers begünstigen, daher das Entstehen brillanter, kräftiger Negative unterstützen und die Exposition abzukürzen gestatten. Diese Ansicht mag bei der Verwendung von Emulsionen für Trockenplatten eine gewisse Berechtigung haben, für alle feucht zu exponirenden Emulsionsplatten dürfte ein Collodium, das zähe,

widerstandsfähige Schichten liefert, vorzuziehen sein. In feuchtem Zustande wird die Collodiumschicht so leicht vom Entwickler durchdrungen, dass es meist erwünscht wäre, wenn die Entwicklung weniger rapid vor sich gehen würde.

Die Vorliebe für kurzfaserige Wolle ist auch darin zu suchen, dass bei der Einwirkung der heissen Säuren ein Theil der Cellulose anderweitig verändert wird und Nebenproducte entstehen, welche das Verhalten der Emulsion günstig beeinflussen, indem sie als Sensibilisatoren wirken. Aus ähnlichen Gründen verwendete man statt reiner Cellulose (gereinigte Baumwolle) Leinen- oder Hanffaser oder geleimtes Papier, oder man tränkte die Baumwolle vor ihrer Verwendung mit Gelatine, setzte den Säuren Traubenzucker zu etc. Die Versuche mit solchen Pyroxylinen haben gezeigt, dass sie die Eigenschaften der Emulsion nicht günstiger zu beeinflussen vermögen, als es die bekannten Sensibilisatoren thun.

Für die Herstellung von Emulsionen eignet sich das im nassen Verfahren benutzte Collodium vollkommen und es ist gewiss zweckmässiger, die Empfindlichkeit der Emulsion durch geeignete, bekannte Mittel zu steigern, als auf unbekannte, fraglich zusammengesetzte, sich zufällig bildende Körper zu bauen. Auch Dr. J. M. Eder[1]) legt auf die Sorte der Collodiumwolle keinen besonderen Werth und in ähnlichem Sinne spricht sich auch Liesegang[2]) aus. Vorzüglich verwendbar ist das Celloïdin von Schering (eine feste Gallerte, die durch Aufquellen von Pyroxylin in Aether-Alkohol dargestellt wird), dann das von Rottmann in Römhild (Thüringen) in Handel gebrachte Collodium.

Als Lösungsmittel für die Collodiumwolle könnte ausser Aether-Alkohol auch Essigäther, Methylalkohol oder Aceton-Alkohol in Verwendung kommen. Diese Lösungsmittel machen aber die Herstellung gleichmässiger, structur-

---

1) Handbuch, Band II, S. 221.

2) Dr. Paul Liesegang, Handb., Das photogr. Verfahren, 1881,

loser Schichten bei grossen Formaten schwierig und überdies ist der Geruch des Aethers bei Weitem nicht so unangenehm als jener der angeführten Flüssigkeiten. Ein Unterschied im Verhalten der Emulsion ist beim Wechsel des Lösungsmittels nicht zu constatiren.

Das relative Verhältniss des Alkohols zum Aether ist vielfach variirt worden. In der fertigen, gebrauchsreifen Emulsion empfiehlt sich ohne Zweifel immer die Verwendung gleicher Theile Alkohol und Aether.

Von grossem Einfluss auf die Verwendbarkeit des Collodiums für die Emulsions-Bereitung ist seine Zähflüssigkeit (Viscosität). Um eine möglichste Vertheilung des Bromsilbers zu erzielen, d. h. um bei der Emulsionirung ein möglichst zartes Bromsilberkorn zu erhalten, muss das Collodium einen gewissen Grad von Dickflüssigkeit besitzen. In zu dünnflüssigem Collodium erhält man, wenigstens bei gewissen Emulsionirungs-Methoden immer ein grobes Korn und zahlreiche Versuche haben den Verfasser überzeugt, dass die Zähflüssigkeit des Collodiums von wesentlicherem Einfluss auf das Endresultat ist, als die sonstigen Eigenschaften desselben.

Da die verschiedenen Handelssorten des Collodiums auch bei gleichem Procentgehalt sehr verschiedene Viscosität besitzen, so erscheint es geboten um stets gleich günstige Resultate zu erhalten, die Zähflüssigkeit des zum Gebrauche bestimmten Präparates zu bestimmen und durch entsprechenden Zusatz von Wolle oder Aether-Alkohol zu regeln. Man vergleicht die Zähflüssigkeit zweier Flüssigkeiten, indem man gleiche Volumen derselben, unter genau denselben Bedingungen durch eine enge Oeffnung ausfliessen lässt und die hiezu nothwendigen Zeiten bestimmt. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines ca. 15 cm hohen und ca. 3 cm weiten Glascylinders, Fig. 1, der bei *a* eine eingeritzte Kreismarke trägt und bei *b* zu einem Auslaufrohr von ca. 1 mm innerer Lichte aus-

gezogen ist. Füllt man den Cylinder bis zur Marke mit Wasser, wobei man die Oeffnung *b* mit dem Finger verschliesst und beobachtet dann die Zeit, welche das Wasser zum Ausfluss benöthigt, so erhält man einen für das Instrument bestimmten Werth, der ein für allemal festgestellt werden muss. Prüft man in gleicher Weise eine Collodiumsorte, so wird die zum Ausfluss nöthige Zeit entsprechend der zäheren Füssigkeit grösser sein.

Die Zahl, welche erhalten wird, wenn man die Auslaufzeit des Collodiums durch jene des Wassers dividirt, heisst specifische Viscosität.



Fig. 1.

Bei diesen Versuchen hat man jedoch die Temperatur der Flüssigkeit zu berücksichtigen, da diese die Zähflüssigkeit beeinflusst. Man führe daher den Versuch bei einer Temperatur zwischen 16 und 22 Grad C. aus, weil die Fehler innerhalb dieser Grenzen vernachlässigt werden können.

Bei einem solchen Versuche wurde gefunden:

Auslaufzeit für Wasser . . 85 Sekunden,
„ „ 4proc.
Celloïdin-Collodium . . 135 Sekunden.

Die specifische Viscosität dieses Collodiums beträgt daher $\frac{135}{85} = 1{,}59$.

Ammoniak, sowie starke Alkalien, selbst in sehr geringer Menge dem Collodium zugesetzt, machen es dünnflüssig. 100 ccm 4proc. Collodium, dessen specifische Viscosität mit 1,60 ermittelt wurde, zeigten nach 48 stündigem Stehen mit 0,1 ccm Ammoniak nur mehr eine Viscosität von 1,06. Ein derartig verändertes Collodium trocknet auf einer Glasplatte nicht mehr zu einem durchsichtigen Häutchen ein, sondern hinterlässt eine weisslichtrübe, mürbe Schichte.

Geringe Mengen von Säuren, sowie Alkaloïde bewirken, auch nach monatelanger Einwirkung, keine Veränderung der Zähflüssigkeit.

Eigenthümlicherweise ändert sich aber die Zähflüssigkeit aller Collodium-Emulsionen bei der Aufbewahrung. Anfänglich zu dicke Emulsionen werden nach 2—3 Wochen zum Gebrauche geeignet und bleiben dann Monate lang in diesem Stadium.

Das aus absolutem Alkohol und Aether bereitete Collodium lässt sich mit einer ziemlich bedeutenden Menge Wasser mischen, ehe das gelöste Pyroxylin ausfällt. So konnten 100 ccm 4 proc. Collodium mit 12 ccm Wasser versetzt werden, ohne dass eine Abscheidung erfolgte. Ein Theil der Collodiumwolle fällt zwar nach dem Wasserzusatz aus, löst sich aber beim Schütteln wieder vollkommen auf. Bei 13 ccm wird die Flüssigkeit opalisirend und bei weiterem Wasserzusatz verliert sie den Zusammenhang, es entsteht eine gelatinöse Masse und schliesslich scheidet sich die gefällte Wolle in Form feiner, weisser Flocken ab. Durch den Zusatz von absolutem Alkohol wird die Aufnahmsfähigkeit des Collodiums für Wasser nicht geändert.

Wenn auch das Collodium einen ziemlich bedeutenden Wasserzusatz verträgt, ohne seine Homogenität einzubüssen, so sind doch in der fertigen Emulsion nur Spuren von Wasser zulässig, da sonst das Ueberziehen grösserer Platten kaum durchführbar ist. Eine wasserhaltige Emulsion verliert beim Giessen der Platte einen Theil des Aethers, die Schicht erstarrt gelatinös und reisst beim Abfliessen in Stücken ab. Aus diesem Grunde sollen auch Wasser oder Glycerin haltende Zusätze zur Emulsion thunlichst vermieden werden.

Eine ganz eigenthümliche und bei der Bereitung der Emulsion wichtige Erscheinung beobachtet man, wenn Collodium statt mit Wasser, mit Salzlösungen versetzt

wird. Die Aufnahmsfähigkeit für Wasser wird nämlich durch die Gegenwart von in Alkohol und Wasser löslichen Salzen sehr bedeutend erhöht. So vertragen 100 ccm 4proc. Collodium 24 ccm einer Lösung von salpetersaurem oder Brom-Ammonium 1:3, 16 ccm Zinknitrat-Lösung u. s. w., ohne dass die Flüssigkeit ihren Zusammenhang verlieren würde. Die Gegenwart von 8 g salpetersaurem Ammonium hat also die Aufnahmsfähigkeit für Wasser auf fast das Doppelte erhöht.

Das Bromsilber. Wird eine Lösung von Silbernitrat mit einem Haloïdsalz, z. B. Bromkalium, versetzt, so entsteht ein käsiger Niederschlag von Bromsilber, während salpetersaures Kalium in Lösung bleibt. In Wasser, ist das Bromsilber unlöslich. Gesättigte Bromkalium-Lösung löst ca. 3 Proc., wässeriges Ammoniak 0,1 Proc. auf. Cyankalium oder eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium löst es mit grösster Leichtigkeit in bedeutender Menge.

Je nach der Concentration der Lösung, aus welcher die Ausscheidung des Bromsilbers erfolgte, dem Ueberschuss des Brom- oder Silbersalzes, der Temperatur etc. erhielt Stass, dem wir die eingehendsten Versuche über diesen Körper verdanken, verschiedene Modificationen von Bromsilber, die sich theils durch die Farbe (weiss oder gelb), dann durch die Gestalt (flockig, pulverig oder körnig) und durch ihre Löslichkeit in Wasser (die aber immer nur äusserst gering ist) unterscheiden.

Von diesen Modificationen kommt nur dem pulverigen und körnigen Bromsilber eine solche Vertheilung zu, dass sie in colloïdalen Flüssigkeiten suspendirt bleiben und Dr. J. M. Eder nimmt an, dass bei der Bildung von Emulsionen anfänglich stets pulveriges Bromsilber entsteht, das beim längeren Digeriren der Emulsion oder bei der Behandlung mit Ammoniak in die körnige Modification

übergeht. Bei der Emulsionirung in Collodium kann man in gewissen Fällen die drei Bromsilberformen leicht beobachten. Einem mit etwas Wasser und 10 Proc. Silbernitrat versetzten Collodium wird so viel concentrirte Bromzink-Lösung zugegeben, dass ein geringer Rest des Silbersalzes unzersetzt bleibt. Das Bromsilber scheidet sich zunächst in Form von Flocken ab, die nach kurzem Schütteln und selbst beim Stehenlassen der Flüssigkeit pulverig werden und dann eine, in der Durchsicht orangerothe Emulsion bilden. Die Grösse des Silberkorns beträgt 0,0005—0,001 mm. Lässt man einige Tage stehen, so wachsen die Bromsilbertheilchen auf 0,002—0,005 mm und man erhält eine Emulsion, die in der Durchsicht grauviolett erscheint; es ist jetzt körniges Bromsilber vorhanden.

Dr. H. W. Vogel unterscheidet zwischen Bromsilber das aus wässerigen und solchem, das aus alkoholischen Lösungen gefällt wurde. Diese beiden Formen sollen sich photographisch wesentlich verschieden verhalten und die charakteristischen Unterschiede zwischen Gelatine- und Collodium-Emulsionsplatten bedingen.

Dem Lichte ausgesetzt verändert sich die Farbe des Bromsilbers rascher als jene des Chlorsilbers, es färbt sich grau, ohne dass jedoch bei weiterer Belichtung diese Farbenänderung fortschreiten würde. Bei Lichtabschluss erzeugtes Bromsilber, gleichgiltig, ob das Silber- oder Bromsalz im Ueberschusse war, wird selbst durch schwache alkalische Entwickler momentan geschwärzt, während das im Collodium vertheilte Bromsilber keine Veränderung erleidet, oder eine Schwärzung doch erst nach langer Einwirkung zu Stande kommt. Emulsionen, die pulveriges Bromsilber enthalten, die also in der Durchsicht roth erscheinen, widerstehen dem Entwickler besser, haben weniger Tendenz zur Schleierbildung als solche mit grobkörnigem Bromsilber.

Diese Eigenthümlichkeit ist leicht zu beobachten, wenn man von einer länger stehenden Emulsion die obere und untere Schichte vergleichsweise prüft. Die obere Emulsionsschichte enthält sehr fein vertheiltes Bromsilber und liefert glasklare Negative, besitzt jedoch weniger Lichtempfindlichkeit als die der unteren Schicht entnommene, grobkörniges Bromsilber enthaltende und in der Durchsicht blaugrau erscheinende Emulsion, welche stets Neigung zur Schleierbildung zeigt. Ein Zusammenhang zwischen Korngrösse und Empfindlichkeit ist aber keineswegs immer nachweisbar; so steigert z. B. das Digeriren mit Silbernitrat die Empfindlichkeit und gleichzeitig nimmt die Korngrösse zu, während bei Gegenwart von Ammoniak die Emulsion zwar grobkörnig aber nicht empfindlicher wird.

Verbleibt nach dem Emulsioniren ein Rest von Silbernitrat, fällt man mit Wasser aus und löst erneuert mit Aether-Alkohol, so erhält man eine Emulsion, die mindestens dreimal so empfindlich ist, als wenn bei der Darstellung das Bromid im Ueberschuss geblieben wäre. Wird der Silberüberschuss vor dem Fällen durch ein Chlorsalz eliminirt, so sinkt zwar etwas die Empfindlichkeit, sie ist aber noch immer wesentlich höher als die einer mit Bromid-Ueberschuss erzeugten Emulsion.

Chardon[1]) hat bei seinem, von der Pariser photographischen Gesellschaft 1876 preisgekrönten Verfahren diesen Weg der Emulsions-Bereitung eingeschlagen. Er benützte Chlorkobalt, um den Silbernitrat-Ueberschuss zu entfernen.

Der Verfasser hat sich überzeugt, dass an Stelle des theuren Chlorkobalt ebenso gut andere, alkohollösliche Chloride, z. B. Chlorzink, verwendet werden können.

---

1) Photogr. Correspondenz 1876, S. 36, 1877, S. 212.
Photogr. Mittheilungen XIII, S. 154.

Collodium-Bromsilber, das bei Silbernitrat-Ueberschuss gefällt wurde, widersteht, auch wenn der Silbernitrat-Rest durch ein Chlorid eliminirt wurde, kräftigen Entwicklern weniger gut, als das bei Bromidüberschuss gefällte. Es erfordert schwächere Entwickler oder den Zusatz von schleierwidrigen Substanzen im Hervorrufer, wenn vollkommen klare Negative resultiren sollen.

Man hat in früherer Zeit bei der Emulsions-Bereitung auf die Natur des Bromsalzes ein Gewicht gelegt und war der Meinung, dass verschiedene Brompräparate die Eigenschaften der Emulsion (die Lichtempfindlichkeit, Deckung der Schicht, das Verhalten bei der Entwicklung etc.) beeinflussen.

Die mittlerweile mit der Gelatine-Emulsion gemachten Erfahrungen haben aber gezeigt, dass die Natur des Bromsalzes bei der Emulsionirung in Gelatine keine Rolle spielt. Ein solcher Einfluss liesse sich bei den heute geklärten Anschauungen über das Bromsilber und seine Rolle in den Emulsionen auch gar nicht erklären.

Die Verschiedenheit der vor Jahren gewonnenen Resultate dürfte sich wohl durch die damals nicht immer tadellose Reinheit der Präparate — die in sehr verschiedener Weise verunreinigt sein können — dann durch den verschiedenen Vorgang bei der Emulsionirung, zu dem man wegen verschiedener Löslichkeit der Salze gezwungen war, erklären lassen.

Gegenwärtig sind nur zwei Factoren für die Wahl des Bromsalzes massgebend: Die Löslichkeitsverhältnisse und der Preis.

Bromkalium ist für die Emulsionirung wegen der fast gänzlichen Unlöslichkeit in Alkohol-Aether nicht brauchbar. Bromnatrium, ein wasserhaltiges, gleichfalls schwer lösliches Salz, giebt bei der Umsetzung mit Silbernitrat alkohol-unlösliches salpetersaures Natrium, das sich bei der Emulsionirung ausscheidet. Dieser Uebelstand

tritt bei der Verwendung von Bromammonium nicht auf. Dieses Salz besitzt auch den Vortheil, dass es nicht zu hygroskopisch ist und sich als wasserfreies Krystallpulver bequem und genau abwiegen lässt. Es ist überdies das relativ billigste Brompräparat und kommt in sehr reinem Zustande in den Handel. Von den Verbindungen des Broms mit den schweren Metallen verdient nur das Bromzink, wegen seiner sehr leichten Löslichkeit in absolutem Alkohol, Beachtung. Das Bromcadmium und sein Ammon-Doppelsalz bietet bei dem Emulsionsprocess keinerlei Vorzüge.



2. Allgemeine Regeln für die Herstellung von Emulsion.

Das Verhältniss des Bromsilbers zum Collodium.

Die Consistenz der Emulsion soll, damit gleichmässig dichte Schichten resultiren, derart sein, dass sie sich auf der Glasplatte leicht ausbreiten lässt und genügend rasch abfliesst.

Das Bromsilber vermindert etwas die Flüssigkeit des Collodiums und da ein ca. 2 Proc. Wolle enthaltendes Präparat benutzt werden muss, damit sich genügend wiederstandsfähige Schichten bilden, so wird jede Emulsion etwas träger fliessen, als das gebräuchliche Negativ-Collodium. Die Dichte, welche die aufgegossene Schicht zeigt, hängt von der Menge des vorhandenen Bromsilbers, von der Feinheit des Kornes und von dem Verhältniss des Silbersalzes zur Collodiumwolle ab.

Bezüglich des Bromsilbergehaltes lehrt die Erfahrung, dass ca. 50 g Bromsilber pro Liter Collodium nothwendig sind, um reichliche Deckung im Negativ zu erhalten und die Schichte genügend opak zu machen. Wäre die Schicht transparent, so würde durch den Reflex von der Glasfläche die Bildung von Lichthöfen zu Stande kommen. Unter den oben angeführten Verhältnissen benöthigt man

für 10 qcm Plattenfläche ca. 2 ccm Emulsion mit 0,1 g Bromsilber.

Ein allzu zartes sowie ein grobes Korn giebt transparente Schichten, am besten deckt eine Emulsion, die in der Durchsicht weder gelbroth noch blau, sondern bräunlichgrau erscheint.

Auf die Deckkraft der Emulsion übt auch der im Collodium vorhandene Gehalt an Wolle einen grossen Einfluss. J. Gaedicke[1]) hat diesbezüglich interessante Versuche durchgeführt und ist zu dem Resultat gelangt, dass die Deckkraft der Emulsion bei gleichem Silbergehalt um so geringer wird, je grösser das Quantum des vorhandenen farblosen Bindemittels ist.

Emulsionen, die viel Collodiumwolle enthalten, liefern also transparentere Schichten, als solche mit niederem Pyroxylingehalt.

Das Emulsioniren. Zur Bildung des Bromsilbers im Collodium können folgende Wege eingeschlagen werden:

1. Man stellt das Bromsilber gesondert her, indem man eine Lösung von Silbernitrat mit einem Bromsalz mischt, den Niederschlag auswäscht, in Collodium einträgt und durch energisches Schütteln vertheilt. Diese Emulsions-Bereitung wurde schon anfangs der 60er Jahre versucht, fand jedoch keinen Eingang in die Praxis, da eine vollkommene Vertheilung des Bromsilbers (selbst wenn man dessen Fällung in alkoholischer Lösung vornimmt) kaum zu erreichen ist.

2. Man löst ein Bromsalz in Collodium auf, lässt dieses in einer flachen Tasse eintrocknen und digerirt die zerkleinerte Masse in einer Lösung von Silbernitrat. Nach beendeter Durchsilberung wäscht man mit Wasser ab, trocknet und löst in Aether-Alkohol. Dieser von H. Stuart Worthley empfohlene Weg zur Emulsions-Bereitung hat

---

1) Eder, Jahrbuch der Photographie 1892, S. 100.

den Nachtheil, dass sich an den äusseren Theilen der Collodiumhäute stets grobkörniges Bromsilber bildet und dass etwas dicke Theile auch nach mehrtägigem Digeriren im Inneren einen noch rohen Kern behalten. Zweckmässiger ist es, das bromirte Collodium nicht eintrocknen, sondern nur sulzartig erstarren zu lassen.

3. Der gegenwärtig ausschliesslich eingeschlagene Weg besteht darin, dass man die Bildung des Bromsilbers in flüssigem Collodium vornimmt, indem man ein lösliches Bromsalz mit Silbernitrat bei Gegenwart von Collodium mischt. Statt Silbernitrat zu verwenden, kann man auch eine Lösung desselben in Ammoniak benutzen, in welchem Falle die Bildung des Bromsilbers unter Freiwerden des Ammoniaks vor sich geht.

Wurde die Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellt, so muss nach erfolgter Bromsilberbildung etwas Königswasser zugesetzt werden, das in Folge seiner kräftig oxydirenden Wirkung wesentlich zur Erzielung einer klar arbeitenden Emulsion beiträgt. Man mischt zu diesem Zwecke gleiche Volumen concentrirter Salpeter- und Salzsäure in einem Reagenzrohr und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe zeigt. 3—5 ccm Königswasser genügen als Zusatz für 1 Liter Emulsion.

Es ist stets zweckmässig, das Silbersalz in Collodium zu lösen und die alkoholische Lösung des Brompräparates successive zuzumischen. Man erhält so sicherer eine feinkörnige, sahnige Emulsion, als wenn man umgekehrt verfährt, d. h. zum bromirten Collodium das gelöste Silbernitrat setzt. Die sichersten Resultate erzielt man zwar, wenn man das Brom- und Silbersalz zunächst gesondert in Collodium löst und dann mischt; man benöthigt aber (wenn man nicht ein in Alkohol sehr leicht lösliches Bromsalz verwendet) einen ziemlich bedeutenden Alkohol-Aether-Zusatz, damit das für die Lösung des Bromsalzes nöthige Wasserquantum kein Ausfallen der Wolle bewirkt.

Bei der Emulsions-Bereitung mit Silberoxyd-Ammoniak sind die Bromsalze der schweren Metalle nicht anwendbar, da sich bei der Bildung des Bromsilbers auch die unlöslichen Oxyde in fester Form ausscheiden würden. Man benutzt daher für alle Ammoniak-Emulsionen Bromammonium und bei der Emulsionirung mit Silberüberschuss Bromzink. Letzteres ist sehr bequem zu verwenden, da es die Bildung der Emulsion in sehr concentrirter Form gestattet.

Für die Umsetzung von 100 g Silbernitrat sind 57,6 g Bromammonium oder 60,6 g Bromzink erforderlich.

Das Bromzink ist ein äusserst hygroskopisches Salz und kann aus diesem Grunde in fester Form auch nicht annähernd sicher gewogen werden. Man stellt sich daher eine alkoholische Vorrathslösung dieses Salzes her, bestimmt den Bromzinkgehalt derselben und misst das für die Bereitung der Emulsion jeweilig nothwendige Volumen ab.

Will man bei der Herstellung einer Emulsion thunlichst ökonomisch verfahren, so erscheint es geboten, nur 4 Proc. Collodium und möglichst wenig Alkohol zu verwenden. Das Collodium muss, wie schon erwähnt, einen entsprechenden Grad von Dickflüssigkeit besitzen und eine genügende Menge Pyroxylin enthalten, damit sich nicht zu dünne, leicht verletzliche Schichten ergeben und das Bromsilberkorn gegen die direkte Einwirkung des Entwicklers geschützt ist. Berücksichtigt man, dass das Collodium bei der Emulsionirung, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, dann aber auch bei der Aufbewahrung der Emulsion dünnflüssiger wird, so müssen für die Herstellung von 1 Liter Emulsion ca. 600 ccm Collodium mit der Viscosität 1,55—1,65 und einem Gehalt von 4—5 Proc. Pyroxylin gewählt werden. 1 Liter Emulsion erfordert ca. 50 g Silbernitrat, welche bei der Bereitung der Emulsion in den 600 ccm Collodium gelöst werden müssen.

Erfahrungsgemäss ist zu diesem Zwecke ein Zusatz von ca. 60 ccm Wasser erforderlich, wobei man eine

bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen klare Lösung erhält. Diese 50 g Silbernitrat erfordern zu ihrer Umsetzung ungefähr 30 g Bromammonium oder ebenso viel Bromzink, die in alkoholischer Lösung zugesetzt werden müssen. Das dabei zulässige Wasserquantum ergiebt sich in folgender Weise: 100 ccm Collodium vertragen bei Gegenwart von 6 g Bromammonium oder Ammoniumnitrat ca. 20 ccm Wasser, ohne dass eine Abscheidung der Collodiumwolle stattfinden würde. Daher können bei der Emulsions-Bereitung aus 600 ccm Collodium 120 ccm Wasser für Lösung der Salze benutzt werden. Für die Lösung des Silbernitrates sind 60 ccm Wasser erforderlich, es bleiben also für die Lösung des Bromsalzes noch 60 ccm disponibel.

Dieses Wasserquantum ist bei Verwendung von Bromammonium nicht erforderilch, da 35 g dieses Salzes in der gleichen Menge Wasser und 70 ccm Alkohol bei Anwendung von Wärme leicht in Lösung gebracht werden können. Bromzink ist in absolutem Alkohol leicht löslich und es entfällt bei Verwendung dieses Salzes die Nothwendigkeit eines Wasserzusatzes.

Das Eintragen der Bromsalz-Lösung muss successive erfolgen und es ist die Flüssigkeit nach jedem Zusatz kräftig durchzuschütteln. Emulsionirt man bei Gegenwart von Säure, so erhält man zunächst meist flockiges Bromsilber. Es ist aber nicht nöthig, mit dem weiteren Zusatz der Bromid-Lösung die Vertheilung der Flocken abzuwarten, man mische vielmehr die ganze Lösung langsam zu und lasse dann unter öfterem Aufschütteln 15—30 Minuten stehen. Nach dieser Zeit sind die Flocken vollkommen verschwunden und haben sich zu einer äusserst feinkörnigen Emulsion zertheilt. Bei Gegenwart von Ammoniak kommt es niemals zur Flockenbildung.

Das Reifen der Emulsion. Jede Emulsion ist nach ihrer Bildung, in der Durchsicht besehen, von gelb-

rother Farbe, wobei es ganz ohne Einfluss ist, ob das Bromsalz oder das Silbernitrat im Ueberschuss geblieben, welches Bromsalz zur Anwendung gelangte und ob Ammoniak bei der Herstellung benutzt wurde oder nicht. Lässt man aber die Emulsion stehen, so wächst das Bromsilberkorn, die Dichte der Emulsion nimmt zu und ihre Farbe (bei Betrachtung in der Durchsicht) geht von orange in bräunlichgrau, violettgrau und endlich in graublau über. Je nach der Herstellungsweise der Emulsion erfordert diese Veränderung sehr verschiedene Zeiträume.

Bei einem Ueberschuss von Bromsalz geht der Process so langsam vor sich, dass man erst nach 1—2 Wochen eine Veränderung wahrnimmt. Die Emulsion ist dichter geworden, erscheint in der Durchsicht bräunlich und erhält sich dann unverändert in diesem Zustande. Ein Zunehmen der Lichtempfindlichdeit ist bei diesem Reifungsprocess nicht zu constatiren.

Ist aber Silbernitrat im Ueberschuss, so zeigt die Emulsion häufig schon nach einigen Stunden ein gänzlich verändertes Aussehen, sie liefert in der Durchsicht graublaue Schichten und ihre Empfindlichkeit ist auf das Doppelte gestiegen.

Noch rascher wächst das Korn bei Gegenwart von Ammoniak, gleichzeitig wird aber das Collodium dünnflüssig, die Empfindlichkeit nimmt nicht zu, dagegen ist die Bildung eines dichten Schleiers beim Entwickeln nicht zu vermeiden.

Aus diesen Thatsachen folgt:

1. Emulsionen mit Bromsalz-Ueberschuss sollen, um die Deckkraft der Schicht zu steigern, 8—14 Tage reifen;
2. Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss lasse man so lange reifen, bis die Emulsion in der Durchsicht violettgrau erscheint. Ein längeres Stehenlassen ist nicht zu empfehlen, weil das Korn zu grob wird und eine weitere Zunahme der Empfindlichkeit kaum mehr stattfindet.

Ist der angegebene Zustand der Emulsion eingetreten, so fällt man mit Wasser oder überführt den Silbernitrat-Rest in Chlorsilber.

3. Emulsionen mit Ammoniak-Zusatz müssen nach ihrer Herstellung sogleich von diesem befreit werden, indem man sie mit Wasser ausfällt oder mit Essigsäure versetzt.

Untersuchung der Emulsion vor dem Fällen. Nach der Emulsionirung prüft man die Emulsion auf ihre Farbe, auf die Korngrösse des Bromsilbers und reagirt auf den vorhandenen Silber- oder Bromsalz-Ueberschuss.

Die Farbe der Emulsion beobachtet man am besten, wenn man einige Tropfen derselben auf eine Glasplatte bringt und mit etwas Aether-Alkohol verreibt. In der Durchsicht betrachtet, soll die frisch bereitete Emulsion von orangerother Farbe sein, Ammoniak-Emulsionen sollen bräunlich-grau erscheinen und das Korn darf mit einer fünffach vergrössernden Loupe noch nicht sichtbar sein.

Um auf einen eventuellen Silbernitrat-Ueberschuss zu prüfen, bringt man einige Kubikcentimeter der Emulsion in eine Eprouvette, versetzt mit ca. der dreifachen Menge destillirten Wassers, schüttelt durch und filtrirt in ein zweites Reagenzrohr. Diese wässerige Flüssigkeit enthält alle in der Emulsion vorhandenen löslichen Salze; man versetzt einen Theil derselben mit einer Bromsalz-Lösung. Tritt dabei eine Trübung ein, so enthält die Emulsion Silbernitrat im Ueberschuss; ist dies nicht der Fall, so versetzt man eine zweite Probe mit Salpetersäure und etwas Silbernitrat. Eine entstehende Trübung würde auf einen Bromsalz-Ueberschuss schliessen lassen.

Emulsionen, die kein Ammoniak oder Chlorkobalt enthalten, untersucht man einfacher auf einen eventuellen Silbernitrat-Ueberschuss in folgender Weise: Man giesst etwas von der Emulsion auf eine Glasplatte, lässt trocknen und bringt eine Lösung von gelbem, chromsaurem Kalium

auf die Schicht. Ist freies Silbernitrat vorhanden, so entsteht ein intensiv rother Fleck.

Zeigt die Emulsion nicht das gewünschte Vorwalten von Bromsalz oder Silbernitrat, so muss sie corrigirt werden. Man löst das entsprechende, fehlende Salz in möglichst wenig Wasser, verdünnt mit Alkohol und setzt der Emulsion von dieser Lösung so viel zu, bis die gewünschte Reaktion eintritt.

Fällen und Waschen der Emulsion. Die Emulsion enthält nach ihrer Bereitung eine dem Silbernitrat entsprechende Menge salpetersaurer Salze, eventuell freies Ammoniak oder Säure und einen Ueberschuss von Bromsalz oder Silbernitrat. Ueberdies ist eine so grosse Menge Wasser vorhanden, dass das Giessen grösserer Platten ganz unthunlich wäre. Diese Körper müssen aus der Emulsion entfernt werden. Man erreicht dies am einfachsten durch Ausfällen der Emulsion mit Wasser. Das Pyroxylin scheidet sich mit dem Bromsilber vereint in fester Form aus, während der Alkohol-Aether sowie alle löslichen Salze im Wasser gelöst bleiben.

Gewöhnlich giesst man die Emulsion in einem dünnen Strahl in eine grössere Menge Wasser ein und trachtet, die gefällte Emulsion durch Einhängen in Wasser von den löslichen Salzen zu befreien. Bei diesem Vorgange bilden sich immer grössere Emulsionsbrocken, die oberflächlich hornartig und für Wasser derart undurchdringlich werden, dass sie selbst nach langem Wässern im Innern einen weichen Kern, aus unveränderter Emulsion bestehend, enthalten. Dass eine solche unvollkommen gewaschene Emulsion wegen des eventuell vorhandenen Ammoniaks, Silbernitrats etc. keine gleichmässigen und zufriedenstellenden Resultate geben kann, ist selbstverständlich. Bessere Resultate erhält man, wenn man die Emulsion in heisses Wasser giesst, da wegen des rasch abdampfenden Aethers sich eine schaumige, kleinbröcklige Masse bildet.

Viel zweckmässiger ist es jedoch, wenn man die Emulsion durch successiven Wasserzusatz ausfällt; man erhält einen feinflockigen Niederschlag, der sich bei weiterem Waschen in ein feines, sandiges Pulver verwandelt, das keinerlei lösliche Bestandtheile mehr enthalten kann.

Zu diesem Zwecke setzt man der Emulsion destillirtes Wasser in kleinen Quantitäten so lange zu und schüttelt nach jedem Zusatze, bis die Fällung eingetreten ist, d. h. bis die Emulsion nicht mehr glatt an den Wänden der Flasche herabläuft, sondern sich in Flockenform abgeschieden hat. Nachdem man ungefähr $^1/_4$ des Emulsions-Volumens Wasser eingetragen hat, giesst man die Flüssigkeit in die 5—10fache Menge Wasser ein, das man in geeigneter Weise, etwa mittels eines glatten Holzstabes oder durch Einblasen von Luft, in lebhafte Bewegung versetzt hat.

Man lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, erneuert das Wasser und wiederholt diesen Vorgang drei- bis viermal, worauf man die Emulsion auf einem Leinenfilter sammelt. Das weitere Auswässern der gefällten Emulsion durch Einhängen in Wasser hat bei der erwähnten hornartigen Beschaffenheit des Niederschlages keinen Zweck und es ist vollkommen genügend, wenn man die auf dem Filter befindliche Emulsion mehrmals mit destillirtem Wasser übergiesst. Man faltet schliesslich die Enden des Leinwandfilters über einander, dreht sie zusammen und presst durch kräftiges Auswinden das Wasser möglichst ab. Es ist zweckmässig, wenn man die so behandelte Emulsion durch mehrmaliges Befeuchten mit Alkohol und Abpressen vom Wasser weiter befreit, weil dann das Trocknen sehr rasch vor sich geht. Uebrigens erscheint es immer zweckmässig, die noch alkoholfeuchte Emulsion direkt in Alkohol-Aether zu lösen.

Grössere Quantitäten Emulsion werden nach dem Befeuchten mit Alkohol in ein zweites, starkes Tuch ge-

schlagen und mittels einer Schraubenpresse abgepresst; man erhält einen fast wasserfreien, festen Kuchen, den man ohne Weiteres in Alkohol-Aether lösen kann.

Lösen und Filtriren der Emulsion. Die in feinflockigem Zustande gefällte Emulsion geht äusserst rasch in Lösung, wenn man zunächst das nothwendige Quantum Alkohol zusetzt, tüchtig umschüttelt und dann den Aether zufügt.

Zur Lösung der Emulsion benutzt man stets absoluten Alkohol und Aether und es ist die Verwendung von fast wasserfreien Präparaten besonders dann geboten, wenn die Emulsion mit Lösungen zu versetzen kommt, die Wasser oder Glycerin enthalten und wenn sie für die Präparation von grossen Platten bestimmt ist.

Bei der Bereitung, besonders beim Fällen, Waschen und Abpressen, wird die Emulsion stets durch Fasern des Filtrirtuches, eventuell Korktheilchen, Hautschuppen etc. verunreinigt und muss von diesen durch Filtriren befreit werden. Diese festen Partikel würden beim Ueberziehen der Platten die Bildung von Knoten verursachen und sind sie überdies mit gewissen, auf die Emulsion chemisch wirkenden Stoffen, z. B. Brom- oder Silbersalz, imprägnirt, so könnten sie zur Entstehung von oft intensiven und ausgebreiteten Flecken Veranlassung geben. Ein passendes Reinigen der Emulsion durch Filtriren ist daher von höchster Wichtigkeit.

Das Durchfliessenlassen der Emulsion durch einen losen Baumwollbausch und selbst das Filtriren durch Rehleder ist von nur ungenügender Wirkung. Viel besser bewährt sich ein Papierfilter, aber das Filtriren geht sehr träge vor sich, bedeutende Mengen Alkohol und Aether verdampfen und das Filter verliert schliesslich vollkommen die Durchlässigkeit.

Die einzig rationelle Filtrir-Methode, besonders wenn es sich um grössere Mengen Emulsion handelt, ist das

Durchpressen durch einen festen Baumwollpfropf, was aber lediglich unter Zuhilfenahme einer Luftpumpe, am besten einer Wasser-Luftpumpe durchgeführt werden kann.

Fig. 2 zeigt die für diesen Zweck nothwendige Einrichtung. In den Hals eines Glastrichters *A* wird ein

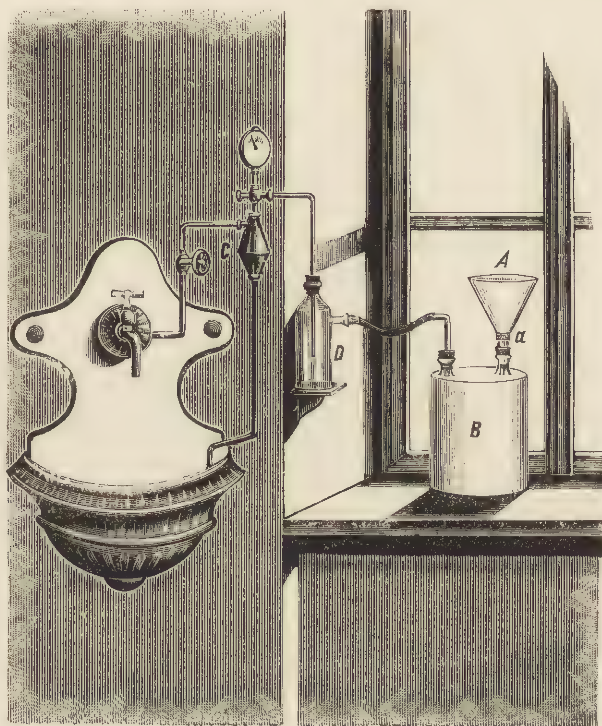


Fig. 2.

Baumwollpfropf *a* mittels eines Glasstabes derart eingepresst, dass aufgegossener Aether-Alkohol nur langsam in Tropfen abfliesst. Mittelst eines luftdicht schliessenden, durchbohrten Korkes wird der Trichter in der einen Oeffnung einer starkwandigen, zweihalsigen Flasche *B* befestigt und der zweite Hals derselben durch ein Kautschuk-

rohr mit der Wasser-Luftpumpe *C* in Verbindung gesetzt. Da es bei dieser Art Pumpen zuweilen vorkommt, dass das Wasser in den ausgepumpten Raum zurücktritt, so schaltet man zwischen *B* und der Pumpe eine starkwandige Flasche *D* als Vorlage ein. Durch diese Einrichtung wird die filtrirte Emulsion gegen das etwa zurücksteigende Wasser gesichert, da sich dieses in der Vorlage ansammelt. Bei einem Vacuum von 700 mm erfordert das Filtriren von 1 Liter Emulsion ca. fünf Minuten.

Manche Emulsionen zeigen häufig einen lästigen Fehler. Es treten durchsichtige oder schwarze runde Flecke auf, die die Brauchbarkeit des Negativs in hohem Grade schädigen. Betrachtet man diese Stellen mit der Loupe, so findet man als Ursache stets ein kleines, festes Partikelchen (ein Staubkorn, eine Faser etc.), welches den Mittelpunkt bildend, mit einem breiten, durchsichtigen oder dunklen Hof umgeben ist.

Die Ursache dieses Fehlers ist nur durch das Vorhandensein fester, wasserlöslicher Bromsalztheilchen in der Emulsion zu erklären. Man emulsionirt gewöhnlich bei ziemlich grossem Bromammonium-Ueberschuss daher alle, etwa vorhandenen unlöslichen Verunreinigungen — besonders Fasertheilchen — mit diesem Salz imprägnirt werden. Fällt man die Emulsion mit Wasser aus, so gelingt es nicht, die mit Collodium umkleideten Partikel von dem Bromsalz zu befreien. Wird dann die Emulsion in Aether-Alkohol erneuert gelöst, so bleibt das Bromammonium, weil unlöslich, unverändert in festem Zustande. Giesst man das Collodium auf die Platte und lässt erstarren, so verdampft der Aether-Alkohol, das feste Bromammonium löst sich in den zurückbleibenden Spuren des stets vorhandenen Wassers, schädigt an dieser Stelle die Empfindlichkeit der Emulsion und bewirkt bei Gegenwart von Eosinsilber oder anderen Sensibilisatoren Störungen, die sich eben durch das Entstehen der erwähnten Flecke bemerkbar machen.

Um diesen Fehler zu vermeiden, verfährt man bei mit Bromammonium hergestellter Emulsion in folgender Weise: Die noch alkoholfeuchte, gut abgepresste Emulsion wird in die für ihre Lösung bestimmte Flasche gebracht, mit einer abgemessenen Menge absolutem Alkohol übergossen, gut umgeschüttelt und 24—48 Stunden stehen gelassen. Die Emulsion wird dabei weiter entwässert und quillt gelatinös auf, wobei ein Theil des vorhandenen Bromammoniums in Lösung geht. Dann giesst man den Alkohol in eine Mensur ab und ersetzt ihn durch so viel wasserfreien Alkohol und der entsprechenden Menge Aether, dass die Emulsion erst die Hälfte des für die endgiltige Lösung bestimmten Alkohol-Aether-Gemisches enthält. Den abgegossenen, etwas wasserhaltigen Alkohol benutzt man bei Herstellung der nächsten Emulsion.

Die concentrirt gelöste Emulsion wird filtrirt, um alle gröberen, mit Bromsalz noch verunreinigten Theile auszuscheiden und schliesslich mit dem Rest von Alkohol-Aether versetzt.

Bei der Verwendung eines in Alkohol und Aether löslichen Bromsalzes (Bromzink) entfällt dieser Reinigungsprocess der Emulsion.

3. Die Eigenschaften der Collodium-Emulsion und ihre Behandlung im Negativprocess.

Jedem photographischen Negativprocess kommen gewisse Eigenthümlichkeiten zu, welche für seine Verwendbarkeit massgebend sind. Man zählt zu diesen: die Lichtempfindlichkeit der photographischen Schichte, ihr Verhalten beim Entwickeln, den Charakter des Negativs (die Klarheit der Schatten, Deckung der Lichter, Wiedergabe der Halbtöne, die Schärfe der Strichbegrenzung), die Eignung desselben für die Verstärkung etc.

Alle Collodium-Emulsionen sind zwar durch gewisse Eigenthümlichkeiten charakterisirt, doch unterscheiden sich die verschieden hergestellten Präparate wesentlich von einander.

Die Collodium-Emulsion hat von der nassen Jodsilberplatte das Bindemittel entlehnt, von der Gelatineplatte die Form der lichtempfindlichen Substanz, ihr photographisches Verhalten nimmt eine mittlere Stellung zwischen beiden ein.

Ihre Lichtempfindlichkeit übertrifft die der physikalisch entwickelten Jodsilberplatte, erreicht aber nicht jene der Gelatineplatte. Sie wird am zweckmässigsten in feuchtem Zustande verwendet und für das Hervorrufen benützt man ausschliesslich chemische Entwickler, was immer glatte, geschlossene Töne mit weichen Conturen zur Folge hat. Die Matrizen vereinen die Brillanz und leichte Copirfähigkeit der nassen Badeplatte mit der Weichheit und den zarten Uebergängen, die der Bromsilber-Gelatineplatte eigen sind.

Die Vorzüge des Collodiumprocesses sind in gewissen Fällen so werthvoll, dass man gerne seine eventuellen Nachtheile in Kauf nimmt. Die Erzeugung der Gelatineplatte ist umständlich und schwierig, sie kann eigentlich nur fabriksmässig vorgenommen werden; das Entwickeln, Fixiren und Waschen muss in Tassen geschehen und erfordert geraume Zeit, das Verstärken der Matrizen kann nur auf chemischem Wege erfolgen, es ist umständlich und liefert selten zufriedenstellende Resultate.

Die Collodiumplatte dagegen ist binnen wenigen Minuten in jedem beliebigen Formate hergestellt, daher es nicht nöthig ist, Platten in Vorrath zu halten. Die dünne, wasserunlösliche Collodiumschicht gestattet ein rasches Entwickeln, Fixiren und Waschen, sie erlaubt die Anwendung des Silberverstärkers und die fertigen Negative lassen

sich eventuell unter Zuhilfenahme von Wärme rasch trocknen. Ein besonderer Vorzug der Collodiumprocesse liegt endlich in ihrer ausgezeichneten Brauchbarkeit für orthochromatische Aufnahmen.

Die Gelatineplatte ist für den Portrait- und Landschafts-Photographen höchst werthvoll, im Reproductions-Atelier kann man sie aber entbehren, ihre Vorzüge sind hier von untergeordneter Bedeutung. Alle Eigenthümlichkeiten weisen dem Collodiumprocess den Platz im Reproductionsfache an: der Charakter der Negative, die leicht zu erzielende Farbenempfindlichkeit, das leichte und bequeme Arbeiten mit grossen Formaten kommt hier zur vollen Geltung.

Die Empfindlichkeit der Collodium-Emulsionsplatte. Mit Bromsalz-Ueberschuss hergestellte Emulsionen zeigen eine sehr geringe Empfindlichkeit, sie beträgt höchstens $^1/_5$ der nassen Jodsilberplatte mit physikalischer Entwicklung. Wesentlich, ca. dreimal, empfindlicher ist die Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion und die Empfindlichkeit einer mit Silbernitrat-Ueberschuss bereiteten Emulsion kommt jener der nassen Platte mindestens gleich.

Durch geeignete Behandlung kann die Lichtempfindlichkeit der Emulsion weiter gesteigert werden, doch war dies bisher nur in beschränktem Masse möglich und eine, der Gelatineplatte gleiche Empfindlichkeit konnte vorläufig nicht erreicht werden. Die uns zu Gebote stehenden Mittel, um die Empfindlichkeit zu steigern, sind: 1. Das Digeriren (Reifen) der Emulsion, 2. der Zusatz von chemischen Sensibilisatoren und 3. der Zusatz von Farbstoffen, welcher die Emulsion auch für andere, als blaue Strahlen empfindlich macht, daher ein relativ grösserer Antheil des weissen Lichtes an der Entstehung des latenten Lichtbildes theilnimmt.

ad 1. Das Reifen der flüssigen, ungewaschenen Emulsion wurde bereits Seite 23 ausführlich besprochen.

Die gefällte und erneuert gelöste Emulsion zeigt nach längerer Aufbewahrung eine Zunahme der Empfindlichkeit. So war bei einer Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion nach sechsmonatlichem Aufbewahren die doppelte Lichtempfindlichkeit zu constatiren, wobei ein eventuelles Ansäuern der Emulsion ohne Einfluss war.

Durch mehrstündiges Kochen der Emulsion am Rückflusskühler konnte dagegen eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit nicht erreicht werden.

ad 2. Versetzt man die Emulsion mit Brom absorbirenden Substanzen, so kann die Empfindlichkeit auf das zwei bis vierfache gesteigert werden. Dr. H. W. Vogel, der zuerst diese Thatsache klargestellt und wissenschaftlich behandelt hat, bezeichnet diese Körper als chemische Sensibilisatoren; sie sollen die Abspaltung des Broms, also die chemische Veränderung des Bromsilbers, bei der Belichtung unterstützen. Solche Sensibilisatoren sind z. B. Silbernitrat, Alkalien, Alkaloïde, Tannin etc.

Bei Gegenwart von zwei chemischen Sensibilisatoren kommt erfahrungsgemäss nur der kräftigere zur Geltung. Man hat diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären versucht, dass die beiden Sensibilisatoren sich gegenseitig chemisch zersetzen, was beispielsweise bei Tannin und Silbernitrat thatsächlich der Fall ist. In vielen Fällen trifft jedoch diese Anschauung nicht zu. So bleiben Mischungen von Silbernitrat und Narcotin oder Codeïn vollkommen unverändert und doch sensibilisiren sie nicht stärker als das Silbersalz allein. Diese Thatsache dürfte sich unter Beibehaltung der Vogel'schen Hypothese in folgender Weise erklären lassen: Die Brom absorbirende Substanz vermehrt die Tendenz zum Zerfall des Bromsilber-Moleküls, da sie das Bromatom schon an sich reisst, wenn es durch die Lichteinwirkung genügend gelockert, aber noch nicht abgespalten ist. Das vorhandene Silbernitrat setzt, um wirksam zu werden, eine gewisse Lockerung des

Bromsilber-Moleküls bei der Belichtung voraus, die geringer ist als jene, welche bei der Gegenwart von Codeïn nothwendig wäre. Sobald diese Lockerung erreicht ist, wird das Bromatom abgespalten und es ist ganz gleichgiltig, ob Codeïn gegenwärtig ist oder nicht.

Aus diesem Grunde sind Emulsionen, die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellt wurden, auch nicht sensibilisirungsfähig; wurde aber der Silbernitrat-Rest vor dem Waschen der Emulsion in Chlorsilber überführt, so bewirkt der Zusatz chemischer Sensibilisatoren eine namhafte Steigerung der Empfindlichkeit.

Eigenthümlich ist die Erfahrung, dass chemische Sensibilisatoren erst nach einiger Zeit zur vollen Wirkung gelangen. So erreicht eine mit Alkaloïden versetzte Emulsion erst nach 2—3 Tagen die volle Empfindlichkeit.

Ein Zusatz von Silbernitrat steigert die Empfindlichkeit einer Emulsion, die mit überschüssigem Bromsalz bereitet wurde, auf das Doppelte. Derartige Emulsionen liefern aber schleierige Bilder, wenn man die Entwicklung ohne Bromzusatz vornimmt, auch sind sie nur kurze Zeit haltbar, da sich bald ein dichter, das Bild vollständig verdeckender Schleier einstellt. Etwas bessere Resultate liefert das Silbernitrat bei Gegenwart saurer Metallsalze (Zinknitrat) oder stärkerer Säuren.

Wird die gefällte und erneuert gelöste Emulsion mit Aetzalkalien oder Carbonaten versetzt, so wächst die Empfindlichkeit, gleichzeitig stellt sich aber dichter Schleier ein. Zweckmässiger ist es, die gefällte, flockige Emulsion mit schwachen Alkalien, z. B. kohlensaurem Ammonium oder Soda, zu digeriren. Eigenthümlicherweise wirken diese alkalischen Substanzen nicht, wenn gleichzeitig lösliche Bromide gegenwärtig sind.

Viele organische Stoffe erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Collodium-Platten und bevor

Dr. H. W. Vogel die wahre Ursache ihrer Wirksamkeit erkannt hatte, wurden zahlreiche, auf empirischem Wege gefundene Körper für den gedachten Zweck benutzt. So fanden Tannin, Morphin, Salycin, Gummi arabicum, Caramel, Harnstoff, Kaffee, Thee, Bier u. s. w. Anwendung. Viele der empfohlenen Körper waren ganz wirkungslos und die meisten wirklich brauchbaren Substanzen enthielten Gerbsäuren oder Alkaloïde als sensibilisirenden Bestandtheil.

Um bei Emulsionen, die vor ihrer Verwendung mit Silbersalz, z. B. Eosinsilber, versetzt werden, Störungen zu vermeiden, erscheint es geboten, als Sensibilisatoren nur solche Substanzen zu wählen, die neben löslichen Silbersalzen bestehen können. Gerbsäure, Pyrogallussäure etc. entsprechen nicht dieser Bedingung.

Eine Anzahl Alkaloïde auf ihre Sensibilisirungs-Fähigkeit geprüft, haben zu folgenden Resultaten geführt:

Chinidin, Cinchonin, Morphin und Coffeïn steigern die Empfindlichkeit auf beinahe das Doppelte und beeinflussen günstig die Dichte des Negativs;

Papaverin vermehrt die Dichte und hält sehr klar, ohne aber die Empfindlichkeit erheblich zu steigern;

Narceïn, Apomorphin und Meconin geben schleierige, kraftlose Platten und sind als Sensibilisatoren nicht zu brauchen;

Codeïn und Narcotin übertreffen in ihrer Wirkung alle bisher angeführten Substanzen, sie steigern nach mehrtägiger Einwirkung die Lichtempfindlichkeit der Emulsion auf das zwei bis dreifache und vermitteln das Entstehen glasklarer, brillanter Negative. Bei Narcotinzusatz neigen die Emulsionen zu übermässiger Brillanz, während die Sensibilisirung mit Codeïn zarte, weiche Matrizen liefert.

Es scheint gleichgiltig zu sein, ob man die reinen Alkaloïde oder ihre Acetate verwendet.

Die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte, dann chlorirte Emulsion nimmt nach dem Sensibilisiren durch Alkaloïde, in Bezug auf Lichtempfindlichkeit den ersten Platz ein, dann folgt die mit Silberoxyd-Ammoniak bereitete Emulsion, während die Bromid-Ueberschuss-Emulsion kaum $^1/_3$ der Empfindlichkeit der nassen Jodsilberplatte erreicht.

ad 3. Die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe wird im II. Abschnitt erörtert werden.

Das Entwickeln der Collodium-Emulsionsplatten. Bei der Collodium-Emulsionsplatte entsteht das Bild bei der Entwicklung rascher als bei der Gelatineplatte, auch tritt die Gefahr einer allgemeinen Schwärzung, das Entstehen eines Schleiers, leichter ein. Ein mässiger Zusatz von Bromiden zum Entwickler wirkt verzögernd, ohne eine Verlängerung der Exposition nothwendig zu machen.

Fast alle Gelatineplatten-Entwickler geben bei genügendem Bromzusatz klare Collodium-Emulsions-Negative, doch werden dieselben fast immer zu dicht und erhalten einen glasigen, harten Charakter.

Hydroxylamin, Eikonogen, Metol und Amidol sind aus diesem Grunde für Entwicklung von Collodium-Emulsionsplatten nicht geeignet, dagegen haben sich Hydrochinon und Glycin als sehr brauchbar erwiesen. Ersteres verlangt unbedingt einen kleinen Bromidzusatz (1—2 g Bromsalz pro 1 Liter Entwickler), wenn schleierfreie Negative erhalten werden sollen, während das Glycin dieser verzögernden Substanz nicht bedarf. Aus diesem Grunde zieht der Verfasser die Glycin-Entwicklung jeder andern vor.

Collodium-Emulsionsplatten, die in noch feuchtem Zustande zur Exposition und Entwicklung gelangen, besonders aber solche, die vor der Exposition mit Wasser oder wässerigen Lösungen behandelt wurden, entwickeln rascher und klarer als vorher getrocknete Platten.

Ein Zusatz von Jodsalzen zum Entwickler wirkt bedeutend verzögernd, man erhält nur flaue Bilder und die

Platten fixiren langsam, da ein Theil des Bromsilbers in Jodsilber verwandelt wurde.

Chlorsalze verzögern die Entwicklung nicht. Man kann den Entwickler mit Kochsalz sättigen, ohne seine Eigenschaften wesentlich zu ändern und die Tendenz zur Verschleierung scheint sogar zuzunehmen.

Gelbes Blutlaugensalz hält die Schatten klar, die Entwicklung geht äusserst energisch vor sich, die Negative bleiben dünn und besitzen eine unschöne, grünschwarze Farbe.

Ueberhaupt geben alle Entwickler, bei deren Einwirkung das Bild fast momentan hervorstürzt, Negative von diesem Charakter, während andererseits sehr langsam wirkende Entwickler das Silber mit heller, gelblichgrauer Farbe reduciren und der Matrize übermässige Deckung verleihen.

Die Natur des im Entwickler vorhandenen Alkali ertheilt demselben eine mehr oder weniger energische Wirkung; am kräftigsten wirkt Aetzkali, dann folgt Ammoniak, Pottasche und endlich Soda. Entwickler mit ätzenden Alkalien sind für Collodium-Emulsionen wegen zu rapider Wirkung nicht verwendbar. Am besten eignet sich für diesen Zweck Pottasche oder Soda.

Ein gegenwärtig für alle alkalischen Entwickler mit vollstem Recht beliebter Zusatz ist das Natriumsulfit. Es hemmt die Oxydation des Entwicklers durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, macht ihn daher haltbar, erhält ihn farblos und beeinflusst in günstiger Weise die Farbe der Negative. Grössere Zusätze von Sulfit verzögern die Entwicklung und vermehren die Klarheit und Brillanz der Negative.

Vorschriften für Entwickler. a) Glycin-Entwickler. 25 g Natriumsulfit werden in 40 ccm Wasser warm gelöst, dann 10 g Glycin eingetragen und 50 g Pottasche, anfangs in kleinen Quantitäten, wegen der stattfindenden Kohlensäure-Entwicklung zugesetzt. Nach dem

Erkalten erhält man ca. 75 ccm einer dünnbreiigen Flüssigkeit, die als concentrirter Entwickler aufbewahrt wird.

Der Entwickler besteht aus einer Lösung von Natriumsulfit und Pottasche, in welcher das Glycin-Kalium nicht gelöst, sondern suspendirt enthalten ist und eben aus diesem Grunde ist er auch in ganz offenen Gefässen vollkommen haltbar.

Bei dem Gebrauche schüttelt man die Flasche auf, giesst ein entsprechendes Quantum der Flüssigkeit ab und verdünnt mit der 12—15fachen Menge Wasser.

b) Hydrochinon-Entwickler nach Dr. E. Albert.

Man bereitet nachstehende Lösungen:

A.	500 ccm	Wasser,
	250 g	Natriumsulfit,
	200 g	Pottasche.
B.	100 ccm	Alkohol,
	25 g	Hydrochinon.
C.	100 ccm	Wasser,
	25 g	Bromammonium.

Für Herstellung des concentrirten Entwicklers mischt man:

100 ccm	A,
5 „	B,
5 „	C.

Diese Mischung wird vor dem Gebrauche mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt.

Die Haltbarkeit des concentrirten, noch mehr aber jene des verdünnten Entwicklers ist nach den gemachten Erfahrungen eine ziemlich beschränkte, denn schon nach einigen Tagen nimmt man eine Veränderung seiner Wirkung wahr. Zunächst äussert sich diese durch weniger energisches Hervortreten des Bildes und grössere Klarheit der Matrizen, später macht sich auch die Nothwendigkeit einer längeren Exposition geltend.

Feucht exponirte Collodium-Emulsionsplatten entwickelt man am besten durch Uebergiessen, in gleicher Weise wie nasse Badeplatten. Vor dem Entwickeln spült man die Platte mit Wasser ab, bis dieses glatt abfliesst, wobei man sich am zweckmässigsten einer Brause bedient. Der Hervorrufer muss die Platte reichlich bedecken und durch Schwenken derselben erhält man ihn in Bewegung.

Die Entwicklung ist in ca. 1 Minute vollendet; man betrachte die Platte während des Entwickelns zeitweilig in der Durchsicht, wobei man den auf der Platte befindlichen Entwickler in das Glas zurückfliessen lässt. Sobald das negative Bild genügende Deckung zeigt, spült man mit Wasser ab und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron.

In gewissen Fällen erscheint die Platte während des Entwickelns, bei der Besichtigung von oben, zu kurz exponirt, während die Durchsicht lehrt, dass auch die Schattenpartien detailreich ausgezeichnet sind. Die rasch erscheinenden Theile des Bildes sind nämlich von dunkler Farbe, heben sich also von der weissen Emulsion sehr gut ab, während die später langsam hervortretenden Details in den Schatten hell gefärbt, daher in der Aufsicht nicht zu erkennen sind.

Das Verstärken der Collodium-Emulsionsplatten. Analog den beiden Entwicklungs-Verfahren unterscheidet man auch zwei Methoden der Verstärkung: Die chemische und die physikalische. Bei ersterer verwandelt man das Silberkorn des Negativs auf chemischem Wege in eine andere, besser deckende Substanz, bei letzterer bleibt das Silberbild intakt und man vermehrt seine Dichte durch die Ablagerung eines feinkörnigen Niederschlages.

Für Collodium-Emulsions-Negative ist jede chemische Verstärkung brauchbar. Die bei der Gelatineplatte übliche Quecksilber-Verstärkung wird in der Weise durchgeführt, dass man die gut gewaschene Platte mit einer Sublimat-

Lösung übergiesst, dann reichlich abspült und mit sehr verdünnter Ammoniak-Lösung schwärzt. Bei der Behandlung des Silberbildes mit Quecksilberchlorid (Sublimat) entsteht aus dem metallischen Silber Quecksilberchlorür und Silberchlorid, beides weisse, wasserunlösliche Körper, woraus sich das Weisswerden des Bildes erklärt. Uebergiesst man dann die Platte mit Ammoniak, so löst sich das Silberchlorid, während das Quecksilber-Chlorür in einen schwarzen Körper von hoher Deckkraft verwandelt wird. Diese Verstärkung geht bei Collodium-Emulsionsplatten viel rascher vor sich, als bei Gelatineplatten, da die Silberpartikelchen weniger dicht eingeschlossen sind.

Die physikalische Verstärkung wird bei Gelatineplatten nicht verwendet, weil die Gelatine durch die zur Anwendung gelangende Silbernitrat-Lösung sehr leicht eine rothbraune, nicht mehr zu entfernende Färbung annimmt. Collodium-Emulsionsplatten lassen sich dagegen auf physikalischem Wege anstandslos verstärken und wenn thunlich, wird man auch immer diese Methode anwenden. Während der chemische Verstärker lediglich ein gleichmässiges Dichterwerden des ganzen Bildes herbeiführt, lagert die physikalische Verstärkung in den hohen Lichtern ungleich reichlicher ihren Niederschlag ab, sie fördert die Brillanz des Bildes, ohne die zarten Details zu schädigen. Für die physikalische Verstärkung benutzt man Mischungen von Silbernitrat mit reducirenden Substanzen (Pyrogallol, Hydrochinon, Metol) und durch Zusatz von Säure (Essigsäure, Citronensäure, Schwefelsäure) wird die Reduction des Silbers derart verzögert, dass dessen Abscheidung erst nach einigen Minuten beginnt. Uebergiesst man mit einer solchen Lösung das Negativ, so scheidet sich auf den Silberpartikeln des Bildes metallisches Silber in sehr fein vertheilter Form aus.

Die besten Resultate bei Collodium Emulsions-Negativen liefert nachstehender Metolverstärker:

A.	15 g	Metol,
	10 g	Citronensäure,
	1000 ccm	dest. Wasser.
B.	10 g	Silbernitrat,
	100 ccm	dest. Wasser.

Das Negativ wird nach dem Fixiren reichlich, am besten mit der Brause, abgespült. um jede Spur von unterschwefligsaurem Natrium zu entfernen, dann giesst man, um das Wasser von der Oberfläche der Platte zu verdrängen, etwas von der Lösung *A* auf, lässt abfliessen, mischt eine entsprechende Menge Metol-Lösung mit ca. $^1/_{10}$ Volumen *B* und verstärkt in der, bei nassen Badeplatten üblichen Weise. Eigenthümlich ist es, dass die Negative die Verstärkung leichter annehmen, wenn sie nach dem Fixiren und Waschen getrocknet wurden.

Das Abschwächen der Collodium-Emulsionsplatte. Ein Abschwächen der Negative kann zuweilen erforderlich sein, wenn infolge reichlicher Exposition und zu langer Entwicklung eine übermässige Deckung eingetreten ist.

Das Abschwächen muss vorsichtig und sehr allmählich erfolgen, da sonst eine ungleichmässige Wirkung unvermeidlich wäre. Man versetzt zu diesem Zwecke die zum Fixiren dienende Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit so viel gelöstem, rothen Blutlaugensalz, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint, übergiesst damit das Negativ und lässt so lange wirken, bis der gewünschte Effect erreicht ist. Dann spült man mit Wasser tüchtig ab. Durch das Abschwächen nehmen die Negative meist einen transparenten, gelblichen Ton an, der zwar nicht als schön bezeichnet werden kann, den Copirprocess aber nicht ungünstig beeinflusst.

Kurz exponirte Negative, die infolge zu langer Entwicklung, besonders bei Gegenwart von Bromsalzen, einen

harten Charkter besitzen, können durch Abschwächen nicht brauchbar gemacht werden, weil die schon spärlich vorhandenen Details in den Schatten vollkommen verloren gehen würden.

Die Haltbarkeit der Emulsion. Die mit Bromid-Ueberschuss hergestellten Emulsionen sind unbegrenzt haltbar, dagegen neigen alle anderen Emulsionen bei sehr langer Aufbewahrung zur Schleierbildung und müssen dann mit etwas Bromidzusatz entwickelt werden, wenn man vollständig klare Platten fordert. Die mit Silberoxyd-Ammoniak bereitete und mit Alkaloïden sensibilisirte Emulsion kann aber vollkommen haltbar gemacht werden, wenn man sie mit einer sehr geringen Menge einer kräftigen Säure versetzt. Schwache, organische Säuren, z. B. Essigsäure, entsprechen diesem Zwecke nicht, besser hat sich Milchsäure bewährt, von vorzüglichster Wirkung aber ist Schwefelsäure.

Diese macht sich auch in anderer, sehr vortheilhafter Weise geltend: die Negative zeichnen sich durch Klarheit, Brillanz und eine angenehme, grauschwarze Farbe aus. Ein Sinken der Empfindlichkeit ist bei einem mässigen Zusatz von Säure nicht zu befürchten.

Die mit Schwefelsäure versetzte Emulsion besitzt jedoch die unangenehme Eigenschaft, dass die Schichte beim Entwickeln leicht abschwimmt.

Es musste daher getrachtet werden, eine Säure zu finden, welche ebenso vortheilhaft wie die Schwefelsäure wirkt, ohne deren Nachtheile zu besitzen. Mehrfache Versuche haben gezeigt, dass der saure Aethyläther der Schwefelsäure, die sogenannte Aethylschwefelsäure, diesen Anforderungen vollkommen entspricht.

Behufs Darstellung dieser Säure werden 30 g gepulvertes aethylschwefelsaures Natrium (ein käufliches Präparat) mit 1000 ccm absolutem Alkohol übergossen und 8 g chemisch reine Schwefelsäure zugefügt. Man lässt

unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, wobei sich in Alkohol unlösliches schwefelsaures Natrium bildet, während Aethylschwefelsäure in Lösung bleibt.

Für das Ansäuern von 1 Liter Emulsion benöthigt man 5 ccm dieser Flüssigkeit, die man von der Vorraths-Lösung abgiesst und durch Filtriren von dem schwefelsauren Natrium befreit.

Der Charakter des Negativs. Das charakteristische Aussehen eines Negativs und die damit in Zusammenhang stehende Brauchbarkeit für die verschiedenen Reproductions-Verfahren hängt von der Farbe des reducirten Silbers, von der Klarheit der Schatten, der Deckung der Lichter und der Wiedergabe der Halbtöne ab.

Die Farbe des Negativs kann zwischen neutralem grauschwarz, schwarzblau, gelblichbraun und grünlichschwarz variiren. Von wesentlichem Einfluss hierbei ist die Natur des Entwicklers und die Expositionszeit. Kurz exponirte Collodium-Emulsionsplatten geben bei nicht zu rapider Entwicklung meistens Negative von reiner, schwarzgrauer Farbe; verzögert man bei Anwendung von Hydrochinon die Entwicklung durch einen hohen Bromidzusatz, so entstehen in der Aufsicht helle Platten von bräunlicher Farbe, während bei langer Exposition und rascher Entwicklung die Tendenz für eine grünlichschwarze Farbe vorherrscht. Der Glycin-Entwickler giebt bei kurzer Exposition grauschwarze, bei zu langer Belichtung gelblichbraune Matrizen.

Die physikalische Verstärkung mit Pyrogallol, Hydrochinon oder Metol bewirkt stets eine Farbenveränderung in Blauschwarz. — Die Farbe des Negativs beeinflusst wesentlich dessen Copirfähigkeit. Braune Negative, besonders solche mit einem Stich ins Gelbe, copiren bekanntlich langsamer und brillanter als rein grau- oder blauschwarze.

Die Deckung der Lichter hängt von der Menge der an dieser Stelle reducirten Silberpartikel, der Grösse derselben und der Vollständigkeit der Reduction ab.

Sehr dünn gegossene Platten können kein dichtes Negativ geben; bei langer Exposition und rapidem Entwickler muss man das Hervorrufen frühzeitig unterbrechen, denn die höchsten Lichter erscheinen fast gleichzeitig mit den Details in den Schatten, es fehlt die für eine durchgreifende Reduction nöthige Zeit, daher keine genügende Deckung zu Stande kommen kann. Dagegen liefert ein Entwickler mit Bromidzusatz bei nicht zu lang belichteten Platten übermässige Deckung. Man ist eben gezwungen, lange Zeit zu entwickeln, um Details in den Schatten zu erzwingen und während der ganzen Entwicklungsdauer wächst die Deckung in den Lichtern.

War die Exposition übermässig lang, so nimmt die Deckung in den Lichtern nicht mehr zu, sie wird im Gegentheil wieder geringer: es tritt Solarisation ein. Den Negativen fehlt dann die Brillanz, die höchsten Lichter heben sich von dem Halbschatten nicht mehr ab.

Collodium-Emulsionen neigen im Allgemeinen leicht zur Solarisation, besonders bei Schichten deren Empfindlichkeit durch Eosinsilberzusatz gesteigert wurde macht sich schon bei 3—4facher Ueberexposition dieser Fehler bemerkbar.

Die Klarheit der Schatten ist eine Eigenschaft des Negativs, die auf das wohlgefällige Aussehen desselben von besonderem Einfluss ist. Für die Brauchbarkeit der Matrize ist diese Eigenschaft nicht erforderlich, ja es sind die sogenannten glasklaren Schatten bei vielen Copirprocessen nicht vortheilhaft und ein leichter Belag in den Schatten erschwert zwar etwas das Copiren, wirkt aber keineswegs schädlich.

Um die tiefsten Schatten klar zu halten ist ein den Eigenschaften der photographischen Schichte entsprechend

zusammengesetzter Entwickler nothwendig, worüber die entsprechenden Andeutungen bereits gegeben wurden. Belegte Schatten sind aber auch zuweilen eine Folge von zu langer Exposition, besonders bei hell beleuchteten Originalen denen tiefschwarze Stelle nfehlen. Bei gelb- oder rothempfindlichen Platten kann auch eine unpassende oder zu reichliche Beleuchtung der Dunkelkammer einen allgemeinen Belag veranlassen. Auch die für die Entwicklung nöthige Zeit beeinflusst die Klarheit der Negative, denn ein übermässig langes Behandeln auch mit sonst schleierfrei arbeitenden Entwicklern wird von Collodium-Emulsionsplatten meist schlecht vertragen.

Der Zusatz eines löslichen Bromsalzes zur Emulsion wirkt schleierwidrig, drückt aber auch sehr bedeutend die Empfindlichkeit. Chloride schädigen zwar die Empfindlichkeit nicht, verhindern aber auch nicht die Schleierbildung.

Von ausgezeichneter Wirkung auf das Verhalten der Emulsion ist ein Zusatz von Eosin. Dieser Farbstoff, ein Bromderivat des Fluoresceïns wirkt in hohem Masse schleierwidrig, fast wie ein Bromid, ohne aber die Empfindlichkeit im Geringsten zu schädigen. Ein Zusatz von Eosin beeinflusst überdies auch den Charakter des Negativs in sehr günstigem Sinne. Emulsionen, die dünne, flaue Bilder geben und etwas zur Schleierbildung neigen, werden durch einen Eosinzusatz häufig total verändert, sie liefern dann klare, brillante Matrizen. Eine praktisch brauchbare Sensibilisirung der Bromsilber-Emulsion für grüne Strahlen wird durch den Eosinzusatz nicht herbeigeführt, sie bleibt nur blauempfindlich und kann daher, wie jede ungefärbte Emulsion behandelt werden (siehe Eosin als Sensibilisator).

Nebst entsprechender Deckung der Lichter und Klarheit der tiefsten Schatten wird vom Negativ auch eine dem Original entsprechende Wiedergabe aller Halbschatten verlangt. Diese Bedingung ist durchaus

nicht leicht zu erfüllen, denn es liegt im Wesen des photographischen Processes, dass die bei der Entwicklung reducirte Menge Bromsilber nicht proportional der vorhergegangenen Belichtungs-Intensität ist. Bei jeder photographischen Schichte muss nämlich die Belichtung eine gewisse Zeit währen, damit beim Entwickeln überhaupt eine sichtbare Schwärzung erzielt wird. Diese Belichtungszeit ist um so grösser, je geringer die Intensität des Lichtes ist, wobei bei Abnahme des letzteren, erstere unverhältnissmässig wächst. Zur Erzielung einer Anfangswirkung ist also eine gewisse Zeitdauer nöthig, die von der Lichtempfindlichkeit der photographischen Schichte und der Intensität des Lichtes abhängt. Sobald die Anfangswirkung erreicht ist, dürfte der Zerfall der Bromsilberpartikelchen proportional der Zeit fortschreiten.

Die das weisse Licht reflectirenden Stellen des Originals werden fast momentan eine Veränderung der photographischen Schichte herbeiführen, während die von den weniger hellen Theilen reflectirten Strahlen erst später zu wirken beginnen. Wird daher nach einer gewissen Expositionszeit entwickelt, so müssen erstere unverhältnissmässig dichter erscheinen als letztere. Jeder photographische Process hat daher die Tendenz, die weniger hell beleuchteten Stellen des Originals dunkler zu geben, als sie thatsächlich sind. Es ist dies eine allgemein bekannte Thatsache: Der Portraitphotograph muss die Schattenseite seines Modells derart aufhellen, dass sie für unser Auge ganz unverhältnissmässig hell erscheint und doch sind in der Photographie tiefe Schatten vorhanden; bei einer Interieur-Aufnahme erscheinen noch leidlich gut beleuchtete Stellen vollkommen dunkel und detaillos etc.

Je empfindlicher die photographische Schichte ist, desto kürzer ist die nothwendige Zeit, um eine Anfangswirkung der dunklen Halbschatten zu erzielen, desto leichter werden diese wiedergegeben. Man kann daher mit einer

hochempfindlichen Platte, auch bei schlechter Beleuchtung, noch ein zufriedenstellendes Resultat erzielen, während ein unempfindliches Präparat unbedingt reichliches Licht und aufgehellte Schatten fordert.

Bei einer gewissen Intensität des Lichtes hört überhaupt dessen Fähigkeit, Bromsilber zu zersetzen, auf. Ebenso wie für die Zersetzung eines Körpers durch Wärme, eine bestimmte Temperatur nothwendig ist, braucht auch jede photographische Schicht ein bestimmtes Minimum von Lichtintensität, damit eine, durch das Entwickeln sichtbar werdende Veränderung zu Stande kommt.

Es ist daher unmöglich, mit nicht genügend empfindlichen Präparaten schlecht beleuchtete Gegenstände zu photographiren; die Dauer der Exposition ist dann ohne jeden Einfluss, die Lichter werden mit Zunahme derselben nur deckender, Details in den Schatten sind aber nicht zu gewinnen.

Aus dem gleichen Grunde sind auch bei dem Vergleiche der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten die bei der Aufnahme herrschenden Lichtverhältnisse von bedeutendem Einfluss. Bei intensivem Licht ist die weniger empfindliche Platte im Vortheil, bei schlechter Beleuchtung zeigt sich der Vorzug der höheren Empfindlichkeit in verstärktem Masse.

Man beurtheilt nämlich die Empfindlichkeit der Platten nach den Expositionszeiten, die nöthig sind, um ein vollkommenes, d. h. in den Schatten ausgezeichnetes Bild zu erhalten. Bei schlechter Beleuchtung erfordert die unempfindliche Platte eine unverhältnissmässig lange Zeit für die Anfangswirkung der Schattendetails, die bei gutem Lichte fast ganz entfällt.

Vergleicht man z. B. eine Gelatineplatte mit einer nassen Badeplatte bei der Aufnahme einer sonnenbeleuchteten Landschaft, so wird sich eine vielleicht 10fache Ueberlegenheit der ersteren zeigen, bei trübem Wetter

wird sich die Empfindlichkeit der ersteren in noch höherem Masse bemerkbar machen, und bei der Aufnahme eines mondbeleuchteten Objectes scheint sie unendlichmal empfindlicher zu sein, nachdem auf der nassen Badeplatte bei diesen Beleuchtungsverhältnissen auch bei unendlich langer Exposition kein vollkommenes Bild zu Stande kommt.

Die Deckung, welche das reducirte Silber hervorbringt, hängt auch wesentlich von der Dicke der photographischen Schichte, von dem Quantum des farblosen Bindemittels ab. Dieser Umstand wurde schon bei Besprechung der Deckfähigkeit von Bromsilber-Emulsion (Seite 20) erwähnt. Dünne Schichten des Bindemittels benöthigen verhältnissmässig weniger Silbertheilchen, um eine gewisse Deckkraft zu erlangen, als dicke Schichten.

Gaedike[1]) erklärt auf Grund dieser Erscheinung den verschiedenen Charakter von Gelatine-Emulsions- und Collodiumplatten mit folgenden Worten:

„Die Gelatine-Emulsion enthält bei gleichen Theilen Bromsilber viermal so viel Bindemittel als die Collodium-Emulsion, demnach wird ihre Deckkraft schwächer sein als die der Collodium-Emulsion und man muss das Gelatine-Negativ viel dichter entwickeln als das Collodium-Negativ, um eine copirfähige Platte zu erhalten. Damit stimmt die Erfahrung überein, dass anscheinend sehr dünne Collodium-Negative doch schöne Abzüge geben. Aus demselben Grunde copiren ganz leichte Töne im Collodium-Negativ noch, die beim Gelatine-Negativ schon verschwinden."

Bei der nassen Jodsilberplatte liegen die Silbertheilchen fast nur auf der Oberfläche der Schichte, bei der Collodium-Emulsionsplatte sind sie in einer dünnen, bei der Gelatineplatte in einer dicken Schichte vertheilt.

Wegen der geringeren Empfindlichkeit werden auf der Collodium-Emulsionsplatte besser deckende Lichter aus-

1) Eder, Jahrbuch der Photographie 1892.

gebildet wie auf der Gelatineplatte, wegen der etwas geringeren Deckkraft des reducirten Silbers fehlt ihr die Härte der nassen Jodsilberplatte und die Details in den Schatten sind wie bei dieser nur zart angedeutet, aber in der Copie doch reichlich vertreten.

Jeder Emulsionsplatte fehlt die sogen. geschnittene Schärfe, die der nassen Jodsilberplatte eigen ist. — Die Dicke der Bindemittelschichte dürfte wohl bei der Gelatineplatte die eigenthümlich „weichen“ Contouren theilweise erklären, kann aber nicht als einziger Grund dieser Erscheinung bezeichnet werden. — Es scheint vielmehr, dass dieser Mangel der Emulsions-Negative durch die chemische Entwicklung bedingt ist. Collodium-Emulsionen sind daher für Reproduction von Strichzeichnungen fast ebenso wenig geeignet wie Gelatineplatten.

Diese Eigenthümlichkeit der Collodium-Emulsion wirkt aber gerade bei der Reproduction von Halbton-Originalen äusserst vortheilhaft. Die weichen Contouren, die minder scharfe Wiedergabe der kleinsten unabsichtlichen Details, das Verschwinden der Poren und der körnigen Structur der Farbe, bewirken — besonders bei durch Farbstoffe sensibilisirten sogen. orthochromatischen Platten — das Entstehen glatter, geschlossener Töne mit einer, von zufälligen Rauhheiten freien, klaren Modulation.



4. Vorschriften für die Bereitung von Collodium-Emulsionen.

Während man früher die Emulsionen fast allgemein mit einem Ueberschuss von Silbernitrat hergestellt hat, emulsionirt man jetzt mit Vorliebe bei Gegenwart von Ammoniak, indem man die bei der Gelatine übliche Methode zur Anwendung bringt.

Silberoxyd-Ammoniak-Emulsionen lassen sich vollkommen haltbar machen, sind leicht zu behandeln und von

mittlerer Empfindlichkeit, die aber mit Rücksicht auf die fast immer angewendete Sensibilisirung mit Eosinsilber ausreichend ist.

Alle reinen Bromsilber-Emulsionen, die mit Bromid-Ueberschuss erzeugt wurden, besitzen aber den Mangel, dass sie sich zwar mit Eosinsilber, nicht aber mit Cyanin sensibilisiren lassen. Diese Eigenthümlichkeit lässt sich, wie später besprochen werden wird, durch Zusatz von Silbernitrat beseitigen, doch bleibt dieser Vorgang immer umständlich und unsicher.

Aus diesem Grunde wurde auch die Vorschrift für eine Chlor-Brom-Emulsion hier aufgenommen, sie ist für Sensibilisirungs-Versuche mit Farbstoffen und Herstellung von orange-empfindlichen Cyaninplatten, dann für Chlorophyllplatten bestimmt. Sie ersetzt die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte reine Bromsilber-Emulsion in jeder Beziehung. — Die Emulsionirung bei Brom-Ueberschuss ohne Ammoniak bietet keinerlei Vorzüge und verdient aus diesem Grunde auch keine Beachtung.

A. Bromsilber-Emulsion
(aus Silberoxyd-Ammoniak).

50 g Silbernitrat werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit so viel Ammoniak versetzt, dass eine klare Lösung resultirt und 25 ccm absoluter Alkohol zugefügt.

Andererseits bringt man 32 g Bromammonium in 35 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol und erwärmt die Flüssigkeit, bis Lösung eintritt. Zur Bereitung der Emulsion wählt man eine starke Glasflasche von ca. $1^1/_2$ Liter Inhalt, füllt in diese 600 ccm 4proc. Collodium (Seite 22) und setzt dann in der Dunkelkammer die angegebene, aber vollkommen erkaltete Silber-Lösung zu. Dabei ist keinerlei Vorsicht nothwendig, ein Theil der Wolle scheidet sich zwar aus, durch kräftiges Schütteln gelingt es aber leicht diesen wieder in Lösung zu bringen. Ein Theil des

Silbernitrats bleibt jedoch in Form feiner Crystalle in der Flüssigkeit suspendirt.

Ohne Rücksicht auf diese Abscheidung setzt man die noch warme Bromammonium-Lösung in kleinen Partien zu und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz kräftig durch. Nachdem die gesammte Flüssigkeit eingetragen ist, wird 2—3 Minuten geschüttelt und dann die Emulsion in der früher angegebenen Weise mit Wasser ausgefällt, gewaschen, mit Alkohol behandelt und abgepresst. Die noch alkoholfeuchte Emulsion übergiesst man mit 250 ccm absolutem Alkohol und lässt 24 Stunden stehen.

Nach dieser Zeit giesst man 150 ccm der Flüssigkeit ab und ersetzt diese durch 150 ccm absoluten Alkohol, in welchem 0,5 g Narcotin gelöst wurden und 250 ccm Aether. Nach drei Tagen wird die concentrirte Emulsion filtrirt und mit 500 ccm Aether-Alkohol verdünnt.

Ist die Emulsion für den im II. Abschnitt beschriebenen Eoisin-Badeprocess bestimmt, so wird sie nach dem Filtriren überdies mit 5 ccm Aethylschwefelsäure versetzt um ihre Haltbarkeit vollständig zu sichern. Soll sie aber mit amoniakalischem Eosinsilber sensibilisirt werden, so entfällt dieser Zusatz.

B. Chlor-Bromsilber-Emulsion
(Emulsionirung bei Silbernitrat-Ueberschuss).

Um bei Ueberschuss von Silbernitrat klar arbeitende Emulsionen zu erhalten, emulsionirt man immer bei Gegenwart starker Mineralsäuren, am besten unter Zusatz von Königswasser.

Als Bromid benutzt man das von Warnerke[1]) für diesen Zweck empfohlene Bromzink, das wie schon früher erwähnt, in Alkohol gelöst, vorräthig gehalten wird.

Das käufliche Bromzink ist meist feucht und da es gerade bei dieser Methode auf die richtige Menge des

1) Eder, Handbuch II. Band, Seite 260.

zur Emulsionirung nothwendigen Bromids ankommt, so muss die Lösung auf den wirklichen Gehalt geprüft werden. Man löst das Bromzink in der vierfachen Menge absolutem Alkohol und filtrirt im Falle die Lösung nicht klar sein sollte.

Zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Bromzink misst man 5 ccm der Lösung mittels einer Pipette ab, verdünnt in einem weithalsigen Kolben mit 200 ccm destillirtem Wasser und fügt einige Tropfen Kaliummonochromat-Lösung (gelbes chromsaures Kalium) zu. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von genau 5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und füllt diese in eine Quetschhahn-Burette ein.

Man lässt nun in die verdünnte Bromzink-Lösung so viel Silber-Lösung einfliessen bis die, an der Einflussstelle sich bildende, von chromsaurem Silber herrührende rothe Farbe der Flüssigkeit beim Umschwenken des Kolbens nicht mehr verschwindet, die ganze Flüssigkeit also schwach roth gefärbt erscheint.

Man liest den Stand der Burette ab und rechnet aus der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Silber-Lösung den Wirkungswerth der Bromzink-Lösung. Hätte man beispielsweise 44 ccm Silber-Lösung verbraucht, so sind zur Zersetzung von 5 ccm Bromzink-Lösung 2,2 g Silbernitrat erforderlich gewesen; um also 1 g Silbernitrat bei der Emulsionirung in Bromsilber zu verwandeln, benöthigt man $\frac{5}{2,2} = 2,27$ ccm der Bromzink-Lösung.

In gleicher Weise bereitet man die Chlorirungs-Lösung, indem man Chlorzink in Alkohol 1:4 löst und den Wirkungswerth bestimmt.

Zur Bereitung der Emulsion löst man 50 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser heiss auf, fügt 100 ccm Alkohol und 10 Tropfen Salpetersäure zu und giesst diese Lösung in 500 ccm 4 proc. Collodium (Seite 22) das sich in einer Flasche von ca. $1^1/_2$ Liter befindet. Die Mischung kann bei

Tageslicht vorgenommen werden. Man schüttelt so lange, bis die anfangs ausgefallene Wolle sich wieder gelöst hat, begibt sich dann in die Dunkelkammer und setzt die schon früher abgemessene Bromzink-Lösung in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Schütteln zu.

Da nach der Emulsionirung ein Rest von unverändertem Silbernitrat (ca. 15 Proc.) vorhanden sein muss, so verwendet man nur so viel Bromzink-Lösung als zur Umsetzung von ca. 42 g Silbernitrat erforderlich ist. Von der oben angegebenen Bromzink-Lösung würde man also $42 \times 2{,}27 = 95{,}3$ oder rund 95 ccm brauchen. Nach dem Eintragen des Bromids setzt man der Emulsion 3 ccm Königswasser (hergestellt durch Erwärmen von gleichen Theilen Salzsäure und Salpetersäure) zu.

Bei diesem Emulsionirungs-Vorgang bildet sich meist flockiges Bromsilber, das sich aber nach kurzem Stehen der Flüssigkeit beim Umschütteln vollkommen vertheilt. Man prüft schliesslich auf das Vorhandensein des gewünschten Silber-Ueberschusses und lässt so lange stehen, bis die Emulsion in der Durchsicht eine grauviolette Farbe zeigt. Nach dieser Zeit (24—36 Stunden) wird der Silbernitrat-Rest in Chlorsilber umgewandelt. Zu diesem Behufe misst man die 8 g Silbernitrat entsprechende Menge Chlorzink-Lösung ab, verdünnt sie mit dem gleichen Volumen 4proc. Collodium und trägt diese Mischung in die Emulsion ein.

Man überzeugt sich durch die Chromatprobe von dem Vorwalten des Chlorids, fällt in der bekannten Weise mit Wasser aus, wäscht, filtrirt, behandelt mit Alkohol und löst die noch alkoholfeuchte Emulsion in 1 Liter Alkohol-Aether.

Das bei der Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion angegebene Verfahren zur Entfernung der Bromammonium-Reste braucht bei dieser Emulsions-Bereitung nicht eingeschlagen zu werden. Die gelöste Emulsion wird lediglich zur Entfernung der mechanischen Verunreinigungen filtrirt.



II. Abschnitt.

Die farbenempfindlichen Verfahren.

I. Photographische Farbenlehre.

Das weisse Licht besteht wie bekannt aus einer unendlichen Anzahl verschieden gefärbter Strahlen, die bei ihrer gleichzeitigen Wirkung auf die Netzhaut unseres Auges jenen Eindruck hervorbringen, den wir eben als „Weiss“ bezeichnen.

Ein physikalisches Experiment liefert uns den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. Lässt man nämlich durch eine spaltförmige Oeffnung weisses Sonnenlicht auf ein Glasprisma fallen, so werden die verschieden gefärbten Strahlen verschieden stark nach seitwärts abgelenkt (verschieden stark gebrochen), daher wir auf einer gegenüber liegenden weissen Wand die einzelnen Farbstrahlen neben einander liegen sehen, es entsteht ein farbiges Band, ähnlich der in Tafel I gegebenen Darstellung, das wir Spectrum nennen. Die Farben des Spectrums lassen sich in sechs Gruppen theilen, man unterscheidet eine rothe, orange, gelbe, grüne, blaue und violette Zone, ohne dass man aber deren Grenzen genau anzugeben vermag. Es ist also z. B. der grüne Theil des Spectrums nicht einheitlich grün gefärbt, es ist vielmehr ein continuirlicher Uebergang von gelb zu blau vorhanden. Die Zerlegung des weissen Lichtes lässt sich auch in anderer, praktisch sehr bequemen Weise mittels eines Instrumentes beobachten, das den Namen „Spectroskop“ führt.

In der einfachsten Form besteht dieses Instrument aus einem Metallrohr, das einen, aus mehreren Prismen bestehenden Glaskörper umschliesst und dessen eine Oeffnung durch eine, mit einem schmalen Spalt versehene Platte abgeschlossen wird. Richtet man das Rohr mit dem Spalt gegen den Himmel und sieht gegen die Prismen, so treffen die verschieden stark abgelenkten Strahlen verschiedene Theile der Netzhaut des Auges und man nimmt das farbige Spectralband wahr. Solche Instrumente lassen sich in sehr compendiöser Form — als Taschenspectroskope — ausführen, sie sind für die meisten Versuche auf photographischem Gebiete ausreichend und wurden für diesen Zweck von Dr. H. W. Vogel verbessert und warm empfohlen.

Betrachtet man mit dem Spectroskop eine farbige Flamme, also glühende, durch geeignete Stoffe gefärbte Gase, z. B. eine Weingeistflamme, in welche man ein Natrium- oder Kaliumsalz gebracht hat und die in Folge des glühenden Metalldampfes gelb resp. violett gefärbt erscheint, so ist kein vollständiges Spectrum wahrzunehmen, es sind vielmehr nur einzelne farbige Linien sichtbar. Die durch Natrium gelb gefärbte Flamme liefert eine einzige gelbe, die Kaliumflamme eine rothe und eine violette Linie, die einem ganz bestimmten Theile des Spectrums entsprechen und deren Lage im Streifen 1 der Tafel I dargestellt ist.

Man schliesst aus dieser Erscheinung, dass der glühende Natriumdampf lediglich nur Licht von einer Nüance — also monochromatisches, gelbes Licht — aussendet, während das Licht des glühenden Kaliumdampfes aus rothen und violetten Strahlen besteht, die sich in unserem Auge zu einem hellen Rothviolett summiren.

Die Nüance der farbigen Linien ist für die verschiedenen Metalldämpfe eine charakteristische, sie entsprechen daher einer bestimmten Lage im Spectrum und man kann

aus der Gegenwart bestimmter Linien auf das Vorhandensein des entsprechenden Metalldampfes schliessen (Spectral-Analyse).

Bringt man vor das Spectroskop, das man gegen eine weisse Lichtquelle hält, ein durchsichtiges, farbiges Medium, z. B. eine farbige Glasscheibe, so sieht man kein vollständiges Spectrum mehr, sondern es fehlen gewisse Theile desselben. Verwendet man eine gelbe Glasplatte, so fehlt der ganze violette und der grösste Theil der blauen Zone (Streifen 2, Tafel I), benutzt man eine rothe Glasplatte, so fehlen auch alle grünen Nüancen, woraus wir schliessen, dass erstere nur die rothen, orange, gelben und grünen Strahlen passiren lässt, die blauen und violetten aber verschluckt — absorbirt — während letztere auch die Strahlen grüner Farbe vernichtet.

Die gelbe Glasplatte lässt also nicht, wie dies scheinbar der Fall ist, nur gelbes Licht durch, sondern auch rothe, orange und grüne Strahlen, welche bei ihrer gleichzeitigen Gesammtwirkung sich in unserem Auge zu „Gelb“ summiren.

Bringt man eine mit wässeriger Eosin-Lösung gefüllte Cuvette vor den Spalt des Spectroskops, so fehlen im Spectrum die grünen Nüancen vollkommen, bis über die Mitte der blauen liegt ein Halbschatten, während der rothe, orange, gelbe und violette Theil keine Veränderung erlitten hat (Streifen 12). Eine sehr verdünnte Eosin-Lösung zeigt im Spectrum nur ein intensiv schwarzes Band im Grün (Streifen 13). Die Eosin-Lösung absorbirt also die grünen, und in concentrirtem Zustande auch die blauen Strahlen.

Derartige farbige, durchsichtige Körper wirken ähnlich einem Filter: ein Theil der Strahlen des weissen Lichtes geht ungehindert durch, ein anderer wird zurückgehalten, der Photochemiker nennt sie daher „Lichtfilter“; das ihnen zukommende Spectrum enthält nur jene Strahlengattungen,

die nicht absorbirt werden und wird als „Absorptionsspectrum“ bezeichnet.

Fällt weisses Licht auf einen gefärbten Körper und sieht man mit dem Spectroskop gegen denselben, so nimmt man gleichfalls ein Theilspectrum wahr. Das weisse Licht wird gleichsam gespalten, ein Theil der farbigen Strahlen wird absorbirt, der Rest wird reflectirt und liefert uns ein Absorptionsspectrum.

In Tafel I sind eine Anzahl Absorptionsspectren von verschiedenen Farbstoffen dargestellt, woraus zu entnehmen ist, dass eine mit Chromgelb gefärbte Fläche nicht gelbes, monochromatisches Licht reflectirt, sondern dass in unser Auge ein Strahlengemenge fällt, ähnlich jenem, das ein gelbes Strahlenfilter liefert. Es werden alle rothen, orange, gelben und grünen Strahlen von der gefärbten Fläche zurückgeworfen, sie vereinigen sich auf der Netzhaut unseres Auges zum Eindrucke „Gelb“.

Ebenso reflectirt ein grüner Farbstoff nicht nur die grünen, sondern auch die gelb- und blaugrünen Strahlen etc.

Entsprechend den gegenwärtig in den Naturwissenschaften geltenden Anschauungen muss man annehmen, dass bei dem Auftreffen des weissen Lichtes auf einen gefärbten Körper der für unser Auge verschwindende, also absorbirte Strahlentheil in eine andere Energieform umgesetzt wird; aus diesem Theile der Lichtstrahlen entsteht Wärme, vielleicht Elektricität, oder die Strahlen verrichten eine chemische Arbeit, sie zersetzen, bleichen den Farbstoff. Der nicht absorbirte Theil der Strahlen fällt in unser Auge und vereint sich auf der Netzhaut zu einem Gesammteindruck, den wir als die specifische Farbe des Körpers empfinden.

Die wahrgenommene Körperfarbe muss mit der Farbe der absorbirten Strahlen vereint wieder „Weiss“ geben, die absorbirte Farbe ist daher zur Körperfarbe complementär.

Aehnlich den gefärbten Flüssigkeiten absorbiren auch glühende Dämpfe — farbige Flammen — bestimmte Strahlengattungen, liefern daher ein Absorptionsspectrum. Betrachtet man eine durch Natrium gelb gefärbte Flamme mit dem Spectroskop, so sieht man, wie schon erwähnt, eine einzige gelbe Linie; bringt man aber hinter die gelbe Flamme eine helle weisse Lichtquelle, z. B. ein elektrisches Bogenlicht, so zeigt das Spectroskop ein vollständiges Spectrum, das nur im gelben Theil durch eine schwarze Linie unterbrochen wird. Die Natriumflamme hat also die gelben Strahlen des weissen Lichtes absorbirt, alle andern aber passiren lassen.

Auch das Sonnenspectrum zeigt ähnliche dunkle Linien, die man mit dem Taschenspectroskop bei enger Spalte sehr gut wahrnehmen kann und die man als Fraunhofer'sche Linien bezeichnet. Es sind gleichfalls Absorptionsstreifen, deren Zustandekommen durch die eigenthümliche Beschaffenheit der Sonne erklärt wird. Die Sonne besteht aus einem weissglühenden Kern, der ein continuirliches Spectrum liefert und ist mit einer aus glühenden Dämpfen bestehenden Gashülle — einer Atmosphäre — umgeben, die, wenn allein vorhanden, ein für die vergasten Elemente charakteristisches Linienspectrum geben würde, in diesem Falle aber die Entstehung der dunklen Fraunhofer'schen Linien verursacht. Einzelne dieser Linien sind sehr deutlich sichtbar und da ihre Lage eine ganz constante ist, so benutzt man sie für die Bezeichnung einzelner Abschnitte des Spectrums.

In der Abbildung des Spectrums, Tafel I, sind diese Linien ersichtlich und mit den für ihre Bezeichnung üblichen Buchstaben beschrieben. Die Linien *HH'* rühren von Calciumdämpfen in der Sonnen-Atmosphäre her, *F* und *C* sind Linien des glühenden Wasserstoffes, *E* und *G* Eisenlinien, *D* ist die Natrium- und *B* eine Magnesiumlinie.

Um z. B. das Absorptionsspectrum des Eosins zu charakterisiren sagt man: „Der Farbstoff absorbirt in wässeriger Lösung die Strahlen zwischen *F* und *E* $^1/_2$ *D*". Ein Blick auf das Spectrum lehrt, dass damit der grüne Theil des Spectrums gemeint ist, der sich von der Linie *F* bis zur Mitte zwischen den Linien *E* und *D* erstreckt.

Das spectrale Verhalten der Pigmentfarben. Die spectrale Eigenthümlichkeit der in der Technik verwendeten Farbstoffe oder Pigmente wurde schon oben kurz charakterisirt: Sie reflectiren nicht nur eine Strahlengattung, sondern ein Gemisch verschieden gefärbter Strahlen. Diese Erkenntniss ist von grösster Wichtigkeit, um die Erscheinungen bei der Mischung der Farbstoffe zu verstehen, sie erklärt das Aussehen der gefärbten Körper bei ihrer Betrachtung in farbigem Lichte und ermöglicht das Verständniss für das Verhalten der Pigmente bei der Photographie. Aus den in der Tafel I dargestellten Absorptionsspectren ist zu entnehmen, dass sich die Farbstoffe nach ihrem spectralen Verhalten in zwei grosse Gruppen theilen lassen:

1. Farbstoffe, die Strahlen einer nur verhältnissmässig kurzen Strecke des Spectrums reflectiren, die also einen grossen Theil des weissen Lichtes verschlucken. Das Spectrum dieser Farbstoffe ist aus den Streifen 3—11 zu ersehen.

2. Farbstoffe, deren Absorptionsspectrum nur schmale, schwarze Bänder aufweisen, wie Streifen 12—19, und die einen weit grösseren Antheil der Bestandtheile des weissen Lichtes in das Auge des Beschauers reflectiren.

Die Farbstoffe der 1. Gruppe gehören grösstentheils dem Mineralreiche an, sie zeichnen sich durch einfachen chemischen Bau aus, sind gewöhnlich lichtecht und finden als Druck- und Maler-Farben vielfache Verwendung. Die

2. Gruppe umfasst organische, dem Pflanzen- und Thierreiche entstammende oder künstlich hergestellte Farbstoffe von meist complicirter chemischer Structur. Sie sind meist wenig lichtbeständig, leicht zersetzbar, zeichnen sich aber durch leuchtende, feurige Töne aus. Die meisten der sogen. Anilinfarbstoffe gehören in diese Gruppe. Das Feuer der künstlichen Farbstoffe wird durch ihr spectrales Verhalten, durch die Reflexion einer bedeutenden Menge Strahlen erklärt. Betrachtet man z. B. Berliner Blau und Cyanin; ersteres reflectirt nur die blauen und grünen Strahlen, während das Cyanin alle Bestandtheile des weissen Lichtes mit Ausnahme des orangegelben ausstrahlt.

Der Eindruck, welchen die Farbe eines Körpers auf unser Auge hervorbringt, hängt lediglich von der Art und Quantität der reflectirten Strahlen ab: „Die Absorptions-Verhältnisse bestimmen die Farbe des Körpers (H. W. Vogel)". Farbige Pigmente verschiedener Nüancen haben daher verschiedene Spectra.

Mischung von Pigmentfarben. Mischt man zwei Farbstoffe so resultirt eine Farbe, welche durch die gemeinsame Wirkung der Absorptionsbänder bestimmt wird; es können nur jene Strahlen reflectirt werden, die von keinem der beiden Pigmente absorbirt werden. Man erhält die reflectirten Strahlen der Mischung, wenn man sich die Absorptionsspectra der beiden Farbstoffe übereinandergelegt denkt. Streicht man z. B. Chromgelb (Spectrum 3) auf ein weisses Papier, so werden von dieser Fläche die rothen, orange, gelben und grünen und bei dünner Schichte auch die blaugrünen Strahlen reflectirt, überzieht man dann diese gelb gefärbte Stelle mit Berliner Blau (Sectrum 7), so absorbirt die blaue, sehr dünne Schichte die rothen, orange und ein Theil der gelben Strahlen. Es können daher von dem weissen Papier, das mit Chromgelb und Berliner Blau belegt wurde, nur mehr grüne, dann blau- und gelbgrüne Strahlen ausgesendet werden (Spectrum 11),

daher unser Auge den Eindruck eines reinen „Grün" empfängt.

Würde aber an Stelle des Berliner Blau Ultramarin (Spectrum 9) benutzt worden sein, so wäre kein reines Grün entstanden. weil dieser blaue Farbstoff Gelbgrün absorbirt, dafür etwas Orange-roth reflectirt, es würde sich nur eine schmutzig grünlich-graue Nüance ergeben. Man sagt daher: Ultramarin ist für die Mischung mit Gelb nicht geeignet. Noch weniger brauchbar zur Bildung eines reinen Grün wäre das Cyanin; man würde, wie das Uebereinanderlegen von Spectrum 3 und 17 lehrt, eine Mischung erhalten, die Roth, Orange und Grün reflectirt: eine schmutzig rothe Nüance. Analoge Ueberlegungen lehren, dass man durch Mischung gelber und rother Pigmente nur dann ein reines Orange erhält, wenn sich ihre Absorptionsspectra derart ergänzen, dass die Mischung nur den orangen Theil des Spectrums und seine nächstliegenden Bezirke reflectirt.

Das spectrale Violett scheint bei Pigmentfarben keine Rolle zu spielen (H. W. Vogel, Phot. Mittheil., 28. Jahrg. S. 245), und violette Mischungen von reiner Nüance lassen sich mit echten Maler- oder Druckfarben nicht erreichen, wie dies allgemein bekannt ist. Nur bei Benutzung von künstlichen Theerfarbstoffen ist ein schönes feuriges Violett zu erhalten. Unsere lichtechten rothen Pigmente reflectiren eben gar kein oder zu wenig Blau, die blauen Farbstoffe zu wenig Roth.

Aussehen gefärbter Körper bei der Beleuchtung durch farbige Strahlen. Werden Pigmentfarben nicht bei weissem, sondern bei gefärbtem Lichte betrachtet, so zeigen sie häufig ein wesentlich verändertes Aussehen. Besteht das Licht aus einer einzigen Strahlengattung, so muss jeder Farbeneindruck vernichtet werden, denn jedes Pigment reflectirt Strahlen derselben Farbe. Bei monochromatischer Beleuchtung erscheinen daher alle Farbstoffe

gleichfarbig grau, sie machen einen hellen Eindruck, wenn sie die Beleuchtungsstrahlen reflectiren und sehen dunkel resp. schwarz aus, wenn sie diese absorbiren.

Ein solches einfarbiges gelbes Licht liefert eine nicht leuchtende Gas- oder Weingeistflamme, in der man ein Natriumsalz, z. B. Bromnatrium, verdampfen lässt. Bei dieser Beleuchtung erscheint ein gelber Farbstoff hell wie Weiss, da er die gelben Strahlen vollständig reflectirt, ein blaues oder violettes Pigment macht den Eindruck von Schwarz, da es die gelben Strahlen vollständig absorbirt und rothe, orange sowie grüne Farben sehen wir in Grau abgestuft.

Eine concentrirte Lösung von Kupferchlorid (Spectrum 20) lässt lediglich grüne Strahlen passiren. Beleuchtet man daher einen farbigen Gegenstand mit Sonnenlicht, das eine Cuvette mit dieser Lösung passirt hat, so sieht man Roth wie Schwarz, Grün wie Weiss und alle anderen Farben in grauem Halbton. Genau denselben Eindruck empfängt man, wenn man durch die Cuvette gegen das von weissem Licht beleuchtete Object blickt.

Wenn man die in der Tafel I dargestellten Spectra der Pigmente mit der Lage der Natriumlinie rep. dem Spectrum des Kupferchlorids vergleicht, lässt sich das verschiedene Aussehen der Farbstoffe leicht im Voraus bestimmen.

Beleuchtet man einen farbigen Gegenstand, z. B. die auf Tafel II befindliche Farbentafel gleichzeitig mit zwei oder mehr verschieden gefärbten Strahlengattungen, so nimmt man nur jene Farben wahr, welche die auftreffenden Strahlen ganz oder theilweise zu reflectiren vermögen. Durch eine gelbe Glasplatte sieht man daher Blau wie Schwarz, alle anderen Farben machen einen farbigen Eindruck, wobei aber Grün dunkler, Gelb heller gesehen wird, wie bei Tageslicht. Durch Vergleich des Spectrums 2 mit jenen der Farbstoffe lässt sich leicht die resultirende

Scheinfarbe bestimmen, so wird z. B. Cyanin nicht schwarz sondern roth erscheinen etc.

Bei der rothen Dunkelkammerbeleuchtung sehen wir blaue und grüne Pigmente dunkel, eventuell schwarz, rothe Farbstoffe hell wie Weiss u. s. w.

In analoger Weise erklärt sich auch die Erscheinung, dass blaue und blaugrüne Pigmente bei Kerzenlicht nicht zu unterscheiden sind. Dem Kerzenlicht fehlt ein Theil der blauen Strahlen und beide Farbstoffe, Blau und Blaugrün, reflectiren blaue und grüne Strahlen, jedoch in relativ verschiedener Menge. Entfällt nun die Möglichkeit, reichlich blaue Strahlen zu reflectiren, d. h. fehlen diese der Lichtquelle, so können beide Farbstoffe nur gleiche Strahlen zurückwerfen, müssen also das gleiche Aussehen zeigen.

Verhalten der Pigmentfarben bei der photographischen Aufnahme. Lässt man das Sonnenspectrum auf eine photographische Platte fallen und entwickelt, so schwärzen sich nur jene Stellen, die von den blauen und violetten Strahlen getroffen wurden. Die lichtempfindliche Schichte wird also nur durch die blauen und violetten Strahlen verändert, man bezeichnet die photographische Platte als „nur blauempfindlich“.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die kräftigste Wirkung von einer nur schmalen Zone des Spectrums ausgeübt wird und erst bei fortgesetzter Belichtung die Strahlen der benachbarten Spectralbezirke zur Wirksamkeit gelangen. Die Stelle der Maximalwirkung, welche der intensivsten Schwärzung bei der Aufnahme entspricht, ist von der Plattenpräparation etwas abhängig. Bei einer Bromsilber-Collodium-Emulsionsschichte liegt das Maximum der Wirkung zwischen den Linien *H* und *G*, während auf eine Bromsilber-Gelatineplatte die Strahlen *G* $^1/_2$ *F* am kräftigsten wirken. H. W. Vogel, der diesen Gegenstand

eingehend studirte, unterscheidet daher zwischen violett- und blauempfindlichem Bromsilber, ersteres soll bei der Fällung in alkoholischen, letzteres bei der Bildung in wässerigen Flüssigkeiten entstehen (Dr. H. W. Vogel, Handbuch der Photographie, 1. Theil, S. 162).

Auf Tafel I ist die Empfindlichkeitszone des Collodium-Bromsilbers ersichtlich gemacht.

Die Jodsilberplatte ist ebenfalls violettempfindlich, sie verhält sich aber bei der Photographie des Spectrums verschieden von der Bromsilberplatte. Während nämlich letztere bei sehr langer Exposition auch durch die grünen, dann gelben und endlich auch durch die rothen Strahlen derart verändert wird, dass bei der Entwicklung Schwärzung eintritt, zeigt die Jodsilberplatte auch bei sehr langer Belichtung für die weniger brechbaren Strahlengattungen keine Empfindlichkeit.

Bei der photographischen Aufnahme fällt weisses Licht auf das Object, und entsprechend seiner Farbe reflectirt dieses die nicht absorbirten Strahlen in den Apparat. Die photographische Platte wird nur in jenen Theilen eine Veränderung erfahren, also beim Entwickeln geschwärzt werden, die von blauen Strahlen getroffen wurden. Wollte man bei Bromsilberplatten auch die andern Strahlen zur Wirkung gelangen lassen, so würde man zu Expositionszeiten gelangen, die praktisch ganz unzulässig sind und eine Solarisation der von blauen Strahlen getroffenen Theile zur Folge hätten. Das Bild, welches die Photographie von einem farbigen Gegenstande liefert, besitzt jenes Aussehen, das dem Object bei monochromatischer blauer Beleuchtung zukommt, entspricht also dem Anblicke durch eine mit Kupferoxydammoniak gefüllte Cuvette.

Die Wirksamkeit der von den verschiedenen Pigmenten reflectirten Strahlen auf eine Bromsilber-Collodium-Emulsionsplatte ist durch den Vergleich der Farbstoffspectra mit der Plattenempfindlichkeit leicht zu bestimmen.

Wie ersichtlich, wirken blaue Pigmente wie Weiss, grüne Gemische von Chromgelb und Berlinerblau sind von mittlerer Wirksamkeit, Gelb und Orange sind ganz unwirksam, gewisse Sorten Roth, z. B. Eosin, verhalten sich fast wie Blau, während andere, z. B. Zinnober, unwirksam wie Schwarz sind.

Tafel II, Fig. 1 stellt eine photographische Aufnahme der aus neun Farben-Nüancen bestehenden Farbentafel dar.

Zu bemerken wäre noch, dass man bei der Photographie von farbigen Gegenständen praktisch gleiche Resultate erhält, wenn man blau- oder violettempfindliches Brom- oder Jodsilber benutzt.

Bei der Reproduction eines farbigen Gegenstandes werden also die blauen Stellen hell wie Weiss, die gelben und rothen dunkel wie Schwarz wiedergegeben. Für das Auge treten aber gerade die blauen Töne als dunkel zurück, die gelben heben sich leuchtend ab; die Wiedergabe der Farbentöne ist daher eine so falsche, dass man bei der Photographie farbiger Gegenstände ein weit schlechteres Resultat erwarten sollte, als es thatsächlich der Fall ist.

So stört die falsche Umsetzung der Farben den Landschafts-Photographen fast gar nicht, denn in der Natur finden sich nie ausgedehnte Flächen von gesättigter Farbe, überall ist Weiss beigemischt; durch den Glanz der grünen Blätter und Gräser wird reichlich weisses Tageslicht reflectirt. Auch stört es den Gesammteindruck des Bildes wenig, wenn z. B. eine grüne Wiesenfläche etwas dunkler erscheint, als es unser Auge verlangt und die hellen Wolken auf blauem Himmel bringt der geschickte Retoucheur durch Einzeichnen oder Eincopiren meist besser zur Landschaft passend, als es die Photographie vermag. Auch dem Portrait-Photographen genügt beinahe immer die blauempfindliche Platte, nur bei Costümbildern ist die fehlerhafte Umsetzung der Farben zuweilen störend.

Von empfindlichem Nachtheil ist aber die reine Blauempfindlichkeit der Platte bei der Reproduction farbiger Bilder. Der Künstler muss mit gesättigten Farben arbeiten, um mit der kleinen Bildfläche jene Effecte zu erzielen, welche die Natur uns bietet. Hier verlangt man auch eine treue Umsetzung der Farben, entsprechend ihrem Helligkeitswerthe, weil nur dann der Charakter des Originals, die eigenthümliche Stimmung, erhalten werden kann.

Mit der blauempfindlichen Platte lässt sich also die natürliche Landschaft zufriedenstellend photographiren, nicht aber das vom Künstler geschaffene Abbild derselben.

Um von einem farbigen Bilde eine entsprechende Reproduction zu erhalten, müsste man photographische Platten verwenden, welche für die von den hellen Pigmenten reflectirten Strahlengattungen am empfindlichsten sind. Ein Blick auf die Farbstoffspectren der Tafel I lehrt, dass es schon ein wesentlicher Fortschritt wäre, wenn man die photographische Platte, statt für die blauen Strahlen, für jene des spectralen Gelb, oder diesem naheliegende Strahlengattungen empfindlich machen könnte, denn alle für unser Auge hell wirkenden Farbstoffe reflectiren diese Strahlengattungen. Gelb, Grün, Orange und Roth würden dann hell wiedergegeben, Blau und Violett wären jedoch gleich Schwarz unwirksam.

In Tafel III, Fig. 6 ist die Copie eines Negativs ersichtlich, das mittels einer fast nur für die gelben Spectralstrahlen empfindlichen Platte hergestellt wurde, sie bietet jenes Bild der Farbentafel, das diese bei monochromatischer Natrium-Beleuchtung besehen, zeigen würde.

Vergleicht man den Helligkeitswerth der Farben mit dieser Reproduction, so könnte das Resultat als fast zufriedenstellend bezeichnet werden, wenn die blaue Farbe nicht mit Schwarz zusammen fiele.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, müsste man der Platte einen kleinen Rest ihrer gewöhnlichen Blauempfind-

lichkeit belassen, was auch praktisch leicht durchführbar ist und überdies den Vortheil gewährt, dass das Weiss durch seine gelben und blauen Strahlen wirkend, in der Reproduction heller als Gelb erscheint.

Weniger günstige Resultate erhält man, wenn die Platte lediglich für die grünen oder orange Strahlen empfindlich gemacht wird.

Im ersteren Falle, Fig. 3, wird Roth dunkel wie Schwarz wiedergeben. Die Farbentafel zeigt ungefähr jenes Aussehen, das man bei der Betrachtung durch ein Kupferchlorid-Filter beobachtet; im zweiten Falle, Fig 5, erscheint das Grün zu dunkel und das Roth zu hell.

Den praktischen Bedürfnissen entsprechen jedoch die Resultate 5 und 6 vollkommen, denn die bei der Photographie der Farbentafel noch zu beobachtenden Unrichtigkeiten sind in der Reproduction eines Bildes nicht mehr wahrzunehmen; ja man begnügt sich auch mit dem Resultat 3, da es leicht möglich ist, durch Retouche die fehlerhafte Wiedergabe des Roth zu corrigiren.

Endlich könnte man die Platte für drei verschiedene Spectralbezirke empfindlich machen, etwa für den orange, grünen und blauen Theil. Würde überdies die relative Empfindlichkeit für diese drei Strahlengattungen entsprechend abgestimmt werden, so müsste eine weitere Annäherung an die vollkommen richtige photographische Umsetzung der Farbentöne zu erzielen sein.



2. Theorie der orthochromatischen Photographie.

Die photographischen Methoden, welche geeignet sind farbige Objecte derart zu reproduciren, dass die vorhandenen Farbentöne, ihrer Helligkeit entsprechend, abschattirt erscheinen, bezeichnet man als orthochromatische oder isochromatische Verfahren.

Man erreicht dieses Ziel durch Anwendung von photographischen Platten, welche für ein oder mehrere helle Spectralbezirke, für die grünen, gelben oder orange Strahlen empfindlich gemacht wurden.

Die Möglichkeit photographische Schichten für die hellen Spectralstrahlen zu sensibilisiren, ist auf Basis der Arbeiten Dr. H. W. Vogel's gegenwärtig als gelöst zu betrachten. H. W. Vogel fand 1873, dass eine mit Corallin gefärbte Bromsilber-Collodium-Emulsion nicht nur für die blauen, sondern auch für die gelbgrünen Strahlen empfindlich ist und erkannte gleichzeitig den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspectrum dieses Farbstoffes und seiner Sensibilisirungsfähigkeit.

Auf Grund dieser Resultate erklärte Dr. H. W. Vogel[1]), „dass wir im Stande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe lichtempfindlich zu machen, resp. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nöthig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe verschluckt, die andern nicht“.

Derartige Farbstoffe bezeichnet Dr. H. W. Vogel als „optische Sensibilisatoren“, sie könnten auch „Farbensensibilisatoren“ genannt werden.

Wir erreichen also die gewünschte Empfindlichkeit der photographischen Platte dadurch, dass wir der Schichte Farbstoffe zusetzen, welche die hellen (grünen, gelben oder orange) Strahlen absorbiren.

Es ist jedoch keineswegs jeder Farbstoff für den gedachten Zweck geeignet, eine grosse Zahl derselben ist ganz wirkungslos, und nur wenige sensibilisiren so kräftig, dass sie in der Praxis Verwendung finden können.

Die Wirksamkeit eines Farbstoffes ist von nachstehenden Bedingungen abhängig:

---

1) Phot. Mittheilungen IX., S. 236.

a) Der Farbstoff muss an und für sich durch die Einwirkung des Lichtes eine Zersetzung erleiden, er muss lichtunecht sein.

Das Bromsilber erleidet, wie schon oben erwähnt, nicht nur durch die blauen, sondern auch durch die weniger brechbaren Strahlen eine Veränderung, wenn die Exposition genügend lange währt. Lässt man ein Gemenge verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf eine mit einem lichtunechten Farbstoff, z. B. Cyanin, versetzte Emulsionsschichte fallen, so wird das Bromsilber und der Farbstoff eine Veränderung erfahren. Ersteres wird hauptsächlich unter dem Einfluss der blauen Strahlen verändert, letzterer wird durch die absorbirten, in diesem Falle orangegelben Strahlen eine Zersetzung erleiden, wobei die Moleküle zerrissen werden und eine Umlagerung der Atome zu neuen Verbindungen erfolgt.

Da das in der Emulsion vorhandene Bromsilber an und für sich schon durch die gelben Lichtstrahlen eine Anregung zum Zerfall erhält, so kann diese, durch die bei der Farbstoff-Zersetzung stattfindende Umlagerung der Atome vermehrt und bis zum wirklichen Zerfall gesteigert werden. Das Bromsilber wird also durch die blauen Strahlen direkt, durch die orangegelben unter Mithilfe des Cyanins derart verändert, dass bei der nachfolgenden Behandlung mit einer reducirenden Substanz Schwärzung eintritt. Das Cyanin sensibilisirt daher das Bromsilber für die orangegelben Strahlen des Spectrums.

b) Soll ein Farbstoff in feuchten Collodium-Emulsionsschichten als Sensibilisator wirken, so muss er das Bromsilber färben.

Bleibt der Farbstoff nur im Collodium gelöst, ohne das Bromsilberkorn zu färben, so kommt ihm keine sensibilisirende Wirkung zu; es sind dann die Farbstoff- und Bromsilber-Moleküle räumlich von einander getrennt, sie

können auf einander nicht wirken. Die Verbindungen der Farbstoffe mit dem Bromsilber sind wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie jene mit Thonerde aufzufassen. Thonerde (Aluminiumhydroxyd) vereinigt sich mit Farbstoffen zu sogen. Farblacken und da Bromsilber, wie bekannt, gewisse Salze, z. B. Silbernitrat oder Bromide mit grösster Zähigkeit festhält, so kann man annehmen, dass es auch den Farbstoffen gegenüber eine ähnliche Rolle spielt.

Die Verbindungen des Bromsilbers mit den unechten Farbstoffen erfahren, dem Tageslicht ausgesetzt, sehr rasch eine sichtbare Veränderung: Der Farbstoff bleicht aus und das Bromsilber färbt sich grau. Wie der Zerfall des Farbstoffes jenen des Bromsilbers fördert, so beschleunigt auch die Veränderung des Letzteren die Zersetzung des Farbstoffes (siehe J. M. Eder's Handbuch der Photographie I. Theil, I. Hälfte 1892, Seite 258).

Die Gegenwart von löslichem Bromsalz oder Silbernitrat verhindert oft das Färben des Bromsilberkorns und dann macht sich auch keine sensibilisirende Wirkung geltend. Fällt man Bromsilber aus einer wässerigen Lösung mit einem Ueberschuss von Bromid, filtrirt und befeuchtet einen Theil des Niederschlages mit verdünnter Silbernitrat-Lösung, deren Ueberschuss man wieder durch Waschen mit destillirtem Wasser entfernt, so verhalten sich diese beiden Sorten Bromsilber verschieden gegen viele Farbstoffe. Uebergiesst man sie mit einer verdünnten Cyanin-Lösung, so färbt sich das mit Bromid-Ueberschuss hergestellte Bromsilber schwach rosa, das mit Silbernitrat behandelte aber grünlichblau. Wäscht man dann das blaue Bromsilber mit wässerigem Alkohol aus, bringt es mit etwas Alkohol in eine Eprouvette und fügt eine Spur Silbernitrat zu, so entfärbt sich der Niederschlag und die Flüssigkeit wird blau.

Bei Gegenwart von löslichem Bromid färbt sich also das Bromsilber nicht blau, daher wird auch eine Collodium-

Emulsion die mit Bromid-Ueberschuss hergestellt, auch wenn sie mit Silberoxyd-Ammoniak bereitet wurde oder chemische Sensibilisatoren (Alkaloïde) enthält, durch Cyanin nicht sensibilisirt.

Die Empfindlichkeit für die orangegelben Strahlen tritt aber ein, wenn man durch eine Spur Silbernitrat den Bromsalz-Ueberschuss entfernt, sie verschwindet aber wieder, sobald das Silbernitrat im Ueberschusse vorwaltet.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt das Chlorsilber. Es färbt sich durch Cyanin auch bei Gegenwart löslicher Chloride blau, wird aber durch Silbernitrat in gleicher Weise wie das Bromsilber entfärbt.

Uebergiesst man die beiden Bromsilberarten mit Eosin-Lösung, so färbt sich die gesilberte Probe roth, während die bromidhaltige weiss bleibt. Thatsächlich verhindert auch ein Ueberschuss von löslichem Bromid die Sensibilisirung durch Eosin. Chlorsilber wird dagegen auch bei Gegenwart von löslichen Chloriden gefärbt und sensibilisirt.

Die Farbstoff-Bromsilber-Verbindungen sind nicht genau für jene Strahlengattungen des Spectrums empfindlich, welche die Farbstoff-Lösung absorbirt. Diese Erscheinung widerspricht aber durchaus nicht der Vogel-schen Absorptionstheorie, sie liefert vielmehr eine weitere Bestätigung derselben. Ein Farbstoff zeigt nämlich in verschiedenen Formen auch verschiedene Nüancen. So ertheilt Eosin dem Alkohol, dem Wasser, dem Chinolin verschiedene Färbungen, auf Papier oder Glas getrocknet besitzt es eine andere Farbe wie in Lösung etc. Da ein Farbstoff nur dann sensibilisirend wirkt, wenn er das Bromsilberkorn färbt, so ist auch die Farbe des gefärbten Bromsilbers massgebend für die wirksamen Strahlengattungen. Die alkoholische Lösung des Eosins ist gelblichroth und absorbirt die grünen Strahlen, das mit Eosin

gefärbte Bromsilber ist aber violettroth, absorbirt die gelbgrünen Strahlen und ist daher auch für diese empfindlich (Spectrum 13 und 22). Alle Farbstoffe sensibilisiren aus diesem Grunde für etwas mehr gegen das rothe Spectrum-Ende liegende Strahlen, als man aus dem spectroskopischen Verhalten ihrer alkoholischen Lösungen erwarten sollte. Sehr eingehende diesbezügliche Untersuchungen verdanken wir Dr. J. M. Eder[1]).

c) Einfluss von Jod- und Chlorsilber auf die Wirksamkeit des Farbstoffes.

Das Jodsilber wird durch die weniger brechbaren Strahlen auch bei sehr langer Exposition nicht beeinflusst, es fehlt ihm bei der Belichtung durch grüne, gelbe oder rothe Strahlen die Tendenz zum Zerfall und es lässt sich daher durch Farbstoffe auch nicht sensibilisiren. Ein Zusatz von Jodsilber wirkt auf die Sensibilisirungsfähigkeit des Bromsilbers schädlich.

Chlorsilber dagegen übertrifft in vielen Fällen das Bromsilber bezüglich der Sensibilisirungsfähigkeit durch Farbstoffe. Besonders Cyanin und Chlorophyll verleihen dem Chlorsilber eine Orange- resp. Roth-Empfindlichkeit, die bei Bromsilber nie zu erreichen ist. Aus diesem Grunde ist die Zumischung von Chlorsilber zur Bromsilber-Emulsion von grösstem Nutzen, wenn es sich um die Herstellung von Cyanin- oder Chlorophyllplatten handelt. Auch Eosin erweist sich in einer Chlorbrom-Emulsion ungleich wirksamer, wie bei Gegenwart von reinem Bromsilber.

Den günstigen Einfluss, welchen die Gegenwart von Chlorsilber bei durch Eosin sensibilisirter Bromsilber-Gelatine-Emulsion ausübt, hat Dr. J. M. Eder[2]) schon im Jahre 1884 erkannt.

---

1) Eder, Handbuch der Photographie, I. Theil 1892, S. 254.
2) Phot. Correspondenz 1884, S. 143.

d) Einfluss der Intensität des Lichtes.

Wie schon oben erwähnt, gibt es für jede lichtempfindliche Substanz eine gewisse minimale Intensität der Lichtstrahlen, unterhalb welcher sich dieselben als wirkungslos erweisen. Für die Farbstoffe liegt diese Intensität im Allgemeinen höher als für das Bromsilber, daher man bei schlechter Beleuchtung des Objectes ein zwar ausexponirtes Bild erhält, dem jedoch der orthochromatische Charakter mehr oder weniger abgeht. Je heller die Beleuchtung, desto wirksamer der Farbstoff. Die besten Resultate liefert daher die Sonnenbeleuchtung.

e) Einfluss eines Farbstoff-Ueberschusses.

Durch den Farbstoff soll das Bromsilber gefärbt werden und es hat nicht nur keinen Zweck, sondern ist geradezu schädlich, einer Emulsion mehr Farbstoff zuzusetzen, als das Bromsilber aufzunehmen vermag. Durch den Farbstoff-Ueberschuss wird das Collodium gefärbt, die Lichtstrahlen müssen, um zum Bromsilberkorn zu gelangen, die gefärbte Collodiumschichte durchsetzen. Das Collodium wirkt dann analog einem farbigen Filter, das beinahe dieselben Strahlen absorbirt, für die das Bromsilber sensibilisirt wurde. Sehr deutlich ist der Nachtheil einer zu starken Anfärbung bei Cyanin wahrzunehmen, da schwach, kaum merkbar blau gefärbte Emulsionen ungleich empfindlicher sind als solche, die grössere Mengen des Farbstoffes enthalten.

Der Zusatz von Farbstoffen zur Emulsion ermöglicht eine Sensibilisirung der photographischen Schichte für die minder brechbaren grünen, gelben und rothen Strahlen, wobei aber die Blauempfindlichkeit des Bromsilbers erhalten bleibt. Diese ist bei allen gegenwärtig gebräuchlichen Verfahren so bedeutend, dass bei der Reproduction eines farbigen Gegenstandes blaue Pigmente stets zu hell, gelbe und rothe zu dunkel wiedergegeben werden.

Da wir kein Mittel besitzen, die Farbenempfindlichkeit des Bromsilbers zu erhöhen, so sind wir gezwungen, die Wirksamkeit der blauen Strahlen entsprechend zu vermindern.

Man erreicht dies leicht, indem man zwischen Object und Platte, am besten vor dem Objectiv, ein gelbes Strahlenfilter (eine gelbe Glasplatte oder eine mit Pikrinsäure, mit Kaliumchromat oder Aurantia-Lösung gefüllte Cuvette) anbringt. Dieses gelbe Medium vernichtet die vom Objecte reflectirten blauen, für Bromsilber wirksamen Strahlen, lässt aber alle sonstigen Strahlengattungen ungehindert passiren. Aus den auf Tafel III ersichtlichen Photographien der Farbentafel ist die Wirkung eines gelben Strahlenfilters ersichtlich.

In analoger Weise, wie man die blauen Strahlen durch eine Gelbscheibe von der photographischen Platte abhält, kann auch jede andere Strahlengattung durch ein passend gewähltes Filter unwirksam gemacht werden. Benutzt man beispielsweise bei einer für grüngelbe Strahlen empfindlichen Platte ein Orangefilter, d. i. eine concentrirte Lösung von Aurantia oder besser eine concentrirte Eosin-Lösung, so vernichtet diese die blauen und die gegen Grün zu gelegenen Strahlen, daher kommen nur die gegen Gelb zu liegenden zur Wirkung. Es werden dann grüne Pigmente dunkler, orange aber heller wiedergegeben.

Benutzt man ein Kupferchloridfilter, so entsteht der entgegengesetzte Effect: es gelangen nur die grünen Strahlen zur Wirkung, daher werden grüne Pigmente hell wie Weiss erscheinen, orange aber im Halbton.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Farbstoffe nur für nahe an einander liegende Spectral-Strahlen sensibilisiren, ihre Hauptwirkung sich also nur auf eine kurze Strecke des Spectrums erstreckt und dass die Filterwirkung sich immer auch auf die Nachbarstrahlen ausdehnt. Beabsichtigt man also durch ein Filter einen Theil der für das

gefärbte Bromsilber wirksamen Strahlen abzuschneiden, so schädigt man die Empfindlichkeit in hohem Masse, ohne besonders auffallende Effecte zu erzielen.

Die zur Verwendung kommenden farbigen Scheiben oder Cuvetten müssen vollkommen planparallel geschliffen sein, weil sonst, besonders bei längerer Brennweite, Unschärfen unvermeidlich sind. Bei Verwendung dickwandiger Cuvetten findet überdies auch ein bedeutender Lichtverlust statt. Ihre Anwendung lässt sich in zweifacher Weise umgehen: entweder benutzt man zur Beleuchtung des Objectes farbiges Licht oder man verlegt die als Strahlenfilter dienende Substanz in die photographische Platte. Die farbige Beleuchtung des Originals lässt sich bei elektrischem Lichte leicht durchführen und die Verlegung des gelben Strahlenfilters in die empfindliche Schichte findet bei der, von Dr. E. Albert in den Handel gebrachten Collodium-Emulsion statt. Man benützt bei dieser Emulsion als Sensibilisator eine Mischung von Eosinsilber-Lösung mit pikrinsaurem Ammon. Die durch Eosinsilber gefärbten Bromsilber-Partikel sind von einer Schichte gelb gefärbten Collodiums umgeben, die ganz analog einer Gelbscheibe vor der photographischen Platte wirkt.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass man durch Färbung des Bromsilbers die photographische Platte für einzelne oder mehrere Stellen des Spectrums sensibilisiren kann, dass weiter durch Anwendung verschieden gefärbter Strahlenfilter die unbeabsichtigten Wirkungen einzelner Farbenstrahlen parallysirt werden können, wodurch es möglich wird, die verschiedenen Pigmentfarben in beliebiger Helligkeit zu photographiren.

Wenn es sich lediglich darum handelt, ein farbiges Original so zu reproduciren, dass die Töne der photographischen Copie der wirklichen Helligkeit der vorhandenen Farben entsprechen, was Aufgabe der orthochromatischen Photographie ist, so genügt es, die Platte für eine

einzige Gattung heller Strahlen zu sensibilisiren und das unerwünschte Vorwiegen der Blauwirkung durch ein gelbes Strahlenfilter entsprechend zu vermindern. Man sensibilisirt am besten für nahe der *D*-Linie liegende Strahlen, also für Gelbgrün, Gelb oder Orange. Bei der Sensibilisirung für Gelbgrün, die man in der Praxis fast ausschliesslich benützt, werden die rothen Pigmente zu dunkel wiedergegeben. Man beseitigt diesen Uebelstand in den meisten Fällen leicht durch Retouche. Ist aber der Charakter des zu reproducirenden Originals von der richtigen Wiedergabe der rothen Farbentöne abhängig, so muss man zu Gelb- oder Orange-Sensibilisatoren greifen. Dass solche fast nur für eine Strahlengattung sensibilisirte Platten doch alle Farben in beinahe entsprechender Helligkeit wiedergeben, liegt, wie schon früher besprochen, lediglich in der Eigenthümlichkeit der Pigmente.

Die Empfindlichkeit der gefärbten Platte für verschiedene Strahlengattungen und die Möglichkeit, einzelne derselben nicht nur ganz oder theilweise abzuschneiden, sondern auch die Wirkungszone des Farbstoffes durch ihm ähnlich gefärbte Filter zu beschränken, gestattet es weiter, die Photographie dem Farbendruck-Verfahren (farbiger Lichtdruck und photographischer Dreifarbendruck) dienstbar zu machen.



3. Eigenschaften der gebräuchlichen Farbensensibilisatoren.

Die wichtigsten und in der Praxis der orthochromatischen Photographie fast ausschliesslich angewendeten Sensibilisatoren gehören der Eosin-Gruppe an.

Die Eosine sind Halogensubstitutions-Producte des Fluoresceïns (Resorcin-Phtaleïn), die sich wie schwache Säuren verhalten und mit Metallen lebhaft gefärbte Salze

bilden. Man kann die Eosine in allen Nüancen zwischen Gelbroth und Blauroth herstellen und es hängt die Farbe von der Menge und Art (Chlor, Brom und Jod) des vorhandenen Halogens ab.

Die käuflichen Farbstoffe bestehen aus den Kalium- oder Natriumsalzen des Eosins, es sind in Wasser und Alkohol fast durchaus lösliche Körper. Die Silber- und Bleisalze erhält man als amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge, wenn man die Lösung eines Silber- oder Bleisalzes mit der des Eosins zusammenbringt. Die Farbe der Silbersalze neigt sich mehr dem Blauroth zu als die der Alkalisalze.

Löst man ein Eosinsalz in Wasser und fügt eine starke Säure zu, so wird das Eosin in Form von Flocken abgeschieden, während etwa vorhandene Verunreinigungen in Lösung bleiben. Dieses Verhalten ermöglicht in einfacher Weise die Reinigung der käuflichen Farbstoffe. Die verschiedenen Handelssorten sind nämlich immer mit Chlor-, Brom- und Jodsalzen verunreinigt und enthalten überdies oft absichtliche Zusätze von fremden Substanzen (besonders schwefelsaures Natrium), so, dass der wirkliche Farbstoffgehalt zwischen 10 und 80 Procent schwankt.

Zur Reinigung des Farbstoffes löst man 20 g desselben in ca. 600 ccm heissem Wasser, filtrirt und setzt zu der noch heissen Lösung so viel verdünnte Schwefelsäure, bis der gesammte Farbstoff ausgefallen ist. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Niederschläge sind in Wasser unlöslich, lösen sich in Alkohol mit gelber oder gelbrother Farbe und können in vielen Fällen an Stelle des Alkalisalzes (des eigentlichen Farbstoffes) benutzt werden. Man löst 1 g in 150 ccm abs. Alkohol und bewahrt diese Lösung für den Gebrauch auf.

Das Silbersalz der Eosin-Farbstoffe wird in folgender Weise dargestellt: 10 g Eosin werden in 300 ccm

siedendem Wasser gelöst und 5 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser zugefügt. Man lässt absetzen, filtrirt und wäscht auf dem Filter, am besten mit Hilfe der Wasser-Luftpumpe, zuerst mit kochendem Wasser bis dieses stark gefärbt abläuft, dann mit Alkohol und trocknet schliesslich den Niederschlag in einem nicht zu hellen Raume.

Das Eosinsilber ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, es löst sich aber in Ammoniak und Chinolin.

Für photographische Zwecke werden nachstehende Farbstoffe verwendet:

a) Das Fluoresceïn entsteht beim Erhitzen von Phtalsäure mit Resorcin und bildet die Muttersubstanz der Eosine. Es kommt als gelblich-rothes Pulver in den Handel, das sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. Die Alkalisalze, die unter dem Namen Uranin als Farbstoffe Verwendung finden, lösen sich mit prachtvoll grüner Fluorescenz.

Photographisches Verhalten: Eine Lösung von Fluoresceïn absorbirt die gesammten blauen und violetten Strahlen, wirkt daher als Strahlenfilter wie jede andere hellgelbe Flüssigkeit. Wird eine Kochsalz-Lösung mit der Farbstoff-Lösung versetzt und eine geringe Menge Silbernitrat-Lösung zugefügt, so erhält man intensiv roth gefärbtes Chlorsilber. Fluoresceïn färbt also die Halogenverbindungen des Silbers roth und sensibilisirt für grüne Strahlen beiderseits der *Eb*-Linie.

b) Das Eosin gelbstich ist das Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceïns und kommt in Form von rothen, blauglänzenden Krystallen oder als bräunliches Pulver in den Handel; es ist in Alkohol und Wasser mit gelbrother, in Chinolin mit blaurother Farbe löslich. Die wässerige, sowie die alkoholische Lösung zeigen gelbgrüne Fluorescenz und sind in sehr verdünntem Zustande rosa gefärbt.

Photographisches Verhalten: Eine wässerige oder alkoholische Lösung des gelbstichigen Eosins zeigt im Absorptionsspectrum ein intensiv schwarzes Band auf der *E*-Linie, das über *F* als Halbschatten ausläuft und daselbst ein zweites, schwächeres Maximum aufweist. Bei concentrirten Lösungen reicht der Halbschatten über die *G*-Linie (Tafel I, Spectrum 12 und 13).

Chlor- und Bromsilber wird durch Eosin bläulichroth gefärbt, daher sind photographische, mit Eosin gefärbte Bromsilberschichten für gelbgrüne Strahlen empfindlich; das Sensibilisirungs-Maximum liegt bei $E\ ^1/_2\ D$ (Tafel I, Spectrum 22).

Eosinsilber sensibilisirt für dieselbe Strahlengattung, wirkt aber ungleich kräftiger. Tafel III, Fig. 2 und 3 zeigt die Aufnahme der Farbentafel mit Bromsilber-Collodium-Emulsion bei Anwendung von Eosinsilber als Sensibilisator.

Benutzt man eine Eosin-Lösung als Strahlenfilter, so werden alle blauen und ein Theil der grünen Strahlen zurückgehalten. Das Eosinfilter wirkt daher wie eine Gelbscheibe, verzögert die Exposition viel bedeutender als diese, bringt aber die grünen Pigmente etwas dunkler.

c) Rose bengale. Das Kaliumsalz des Tetrajoddichlorfluoresceïns ist das blaustichigste Eosin und bildet ein dunkel-rothviolettes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit kirschrother Farbe löst. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz und erscheint in sehr dünner Schichte violettroth.

Photographisches Verhalten: Das Absorptionsspectrum einer Rose bengale-Lösung zeigt einen intensiven, schwarzen Streifen bei $D\ ^1/_2\ E$ mit einem Halbschatten gegen *Eb* und einem zweiten, schwachen Maximum daselbst (Tafel I, Spectrum 15). Auch eine concentrirte Rose bengale-Lösung lässt den ganzen blauen Strahlentheil unverändert passiren. Mit Rose bengale gefärbtes Bromsilber ist von blauvioletter Farbe und für gelbe, fast der *D*-Linie entsprechende Strahlen empfindlich (Spectrum 23).

Das Silbersalz sensibilisirt ungleich kräftiger als die Alkalisalze. Aus Tafel III, Fig. 6 ist die Wirkung desselben ersichtlich. Als Strahlenfilter verwendet, vernichtet es die Gelbgrün-Empfindlichkeit der Eosin *g*-Platte fast vollständig, ohne die Wirkung der blauen Strahlen zu beeinträchtigen.

Zu berücksichtigen wäre noch, dass die im Handel vorkommenden Rose bengale-Sorten nicht immer der oben angegebenen Zusammensetzung entsprechen und daher auch ein anderes spectrales und photographisches Verhalten zeigen.

d) Erythrosin, das Natriumsalz des Tetrajodfluoresceïns bildet ein rothbraunes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol leicht mit rother Farbe löst. Die Lösung fluorescirt nicht.

Bezüglich des photographischen Verhaltens nimmt dieser Farbstoff eine mittlere Stellung zwischen gelbstichigem Eosin und Rose bengale ein.

Nicht in die Fluoresceïn-Gruppe gehörende, als Sensibilisatoren verwendete Farbstoffe sind:

a) Das Cyanin. Dieses wurde 1856 von Williams entdeckt und ist ein blauer, aus Chinolin hergestellter Farbstoff der so wenig Lichtbeständigkeit besitzt, dass dessen anfängliche Verwendung in der Seidenfärberei bald eingestellt werden musste.

Das Cyanin bildet in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol mit prächtig blauer Farbe lösliche, metallisch grünlich glänzende Krystalle. Der käufliche Farbstoff ist das jodwasserstoffsaure Salz einer Base, die sich in Alkohol gleichfalls mit blauer Farbe löst. Das Cyanin vereinigt sich in überschüssigen Säuren zu farblosen Di- und Triaciden, daher werden Cyanin-Lösungen durch Säuren entfärbt und Alkalien stellen die blaue Farbe der Lösung wieder her.

Mit Silbernitrat entsteht zunächst Jodsilber und Cyaninnitrat, bei weiterem Zusatz tritt jedoch Entfärbung der

Lösung ein, vermuthlich wegen Bildung eines Silber-Doppelsalzes.

Mit Chlor- oder Bromsilber bildet das Cyanin Jodsilber, ohne dass eine Farbenveränderung eintreten würde. Da die Bildung von Jodsilber in Collodium-Emulsionen thunlichst vermieden werden muss, erscheint es geboten, für photographische Zwecke nicht das käufliche Jodcyanin, sondern ein in nachstehender Weise verändertes Cyanin zu verwenden. 0,2 g Cyanin werden mit concentrirter Salzsäure übergossen und die farblose Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in der Schale in wenig heissem Alkohol, fügt einige Tropfen Ammoniak-Lösung zu und dampft erneuert zur Trockne ein. Das so veränderte Cyanin wird in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und als Vorraths-Lösung an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Photographisches Verhalten: Lösungen von Cyanin zeigen ein intensiv schwarzes Band beiderseits der *D*-Linie, sie ertheilen dem Bromsilber eine grünlichblaue Farbe und machen es für die Gelb- und Orangestrahlen empfindlich (Tafel I, Spectrum 17).

Nur eine mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Bromsilber-Emulsion wird, wie schon oben erwähnt, durch Cyanin sensibilisirt, doch ist die dadurch erzielte Orange-Empfindlichkeit nur sehr gering im Vergleiche zu der Wirksamkeit der blauen Strahlen.

Ungleich günstiger verhält sich eine Bromsilber-Emulsion die 10—20 Procent Chlorsilber enthält. Das Cyanin erweist sich dann von hoher Wirksamkeit, wie die auf Tafel III, Fig 4 und 5 ersichtliche Aufnahme zeigt.

b) Chlorophyll. Das Chlorophyll, der in den Pflanzenblättern vorkommende grüne Farbstoff, besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge verschieden gefärbter Körper, deren Trennung und Reindarstellung vorläufig noch nicht gelungen ist. Das Chlorophyll ist äusserst unbeständig

und nicht nur im Lichte, auch im Dunkeln verändert es in kurzer Zeit vollkommen seine Eigenschaften. Verdünnte, auch schwache Säuren verändern die Farbe des Chlorophylls zuerst in Gelb, dann in Blaugrün.

Eine Chlorophyll enthaltende Flüssigkeit, die als Sensibilisator brauchbar ist, erhält man bei der Extraction grüner Blätter durch Alkohol. Die in ein Tuch eingeschlagenen Blätter werden zunächst mittels eines Hammers zu einem Brei zerschlagen, dann bringt man sie in eine Reibschale und verreibt sie unter Zusatz von absolutem Alkohol. Man filtrirt und erhält eine klare, dunkel gelbgrüne, bei grosser Concentration in der Durchsicht roth erscheinende Flüssigkeit, die man zur Sensibilisirung der Emulsion verwendet. Die Lösung verdirbt so rasch, dass es geboten erscheint den jedesmaligen Tagesbedarf frisch herzustellen, weshalb es sich empfiehlt, für die Herstellung der Chlorophyll-Lösung solche Pflanzenblätter zu verwenden, die auch während der Wintermonate leicht zu beschaffen sind, z. B. Immergrün (Semper vivum) oder Epheu.

Photographisches Verhalten: Das Absorptionsspectrum der frischbereiteten Chlorophyll-Lösung, Tafel I, Spectrum 19, zeigt vier Absorptionsstreifen, die mit I, II, III und IV bezeichnet werden und überdies eine Absorption der gesammten blauen und violetten Strahlen. Für die Photographie ist nur die Wirkung des Streifens I, der zwischen B und C sein Maximum besitzt, von Bedeutung, denn eine, den anderen Streifen entsprechende Sensibilisirung lässt sich weit bequemer und ausgiebiger durch Cyanin resp. Eosin erreichen.

Infolge Absorption der dem Streifen I entsprechenden rothen Strahlen besitzt das mit Chlorophyll gefärbte Bromsilber eine Rothempfindlichkeit, die durch keinen anderen Farbstoff zu erreichen ist.

Werden schwach saure Emulsionen mit Chlorophyll sensibilisirt, so verschwindet die Wirkung des Streifens I

fast vollständig, während die durch den Streifen IV bewirkte Sensibilisirung äusserst kräftig auftritt, was sich durch die Farbenveränderung beim Ansäuern einer Chlorophyll-Lösung erklärt.

Aehnlich wirken auch alte Chlorophyll-Lösungen; man erhält ein der Wirkung von Eosin und Cyanin ähnliches Resultat, benöthigt aber ungleich längere Expositionen als bei Anwendung der letzteren. So wie das Cyanin wirkt auch das Chlorophyll bei Gegenwart von Chlorsilber ungleich kräftiger sensibilisirend, daher man zweckmässigerweise keine reine Bromsilber-Emulsion, sondern Brom-Chlorsilber-Emulsionen verwendet.



4. Praxis der farbenempfindlichen Verfahren.

A. Eosinsilberplatten.

Obwohl eine mit Eosin gefärbte Chlorbrom-Emulsion eine verhältnissmässig hohe Gelbgrün-Empfindlichkeit aufweist, so erscheint es doch rationeller, an Stelle des Eosins Eosinsilber als sensibilisirenden Farbstoff zu verwenden. Das Silbersalz wirkt gleichzeitig als chemischer Sensibilisator und erhöht die Gesammtempfindlichkeit der Platte sehr bedeutend.

Einen Unterschied in der Wirkungsweise von Eosin und Eosinsilber konnte der Verfasser auch bei Benutzung des Spectrographen nicht wahrnehmen, beide sensibilisiren für dieselbe Strahlengattung. Vielleicht bildet sich bei dem Anfärben des Brom- oder des Chlorsilbers Eosinsilber, was mit Rücksicht auf die Beobachtungen Zettnow's[1]) nicht unmöglich erscheint. Zettnow fand nämlich, dass Eosinsilber von Bromiden gelöst wird, dass also — verdünnte Lösungen vorausgesetzt — beide Körper neben

---

1) Photographische Correspondenz 1889.

einander bestehen können. Damit stimmt die Beobachtung überein, dass Bromsilber durch Eosin auch dann gefärbt wird, wenn geringe Mengen eines Bromsalzes vorhanden sind; übersteigt aber der Gehalt an löslichem Bromid ein gewisses Mass, so findet kein Anfärben mehr statt und das Eosin wirkt nicht mehr als Sensibilisator. Von den verschiedenen Eosinen eignet sich das Eosin gelbstich zweifellos am besten für die Sensibilisirung von Collodium-Emulsionen. Alle Jod enthaltenden Eosine (Erythrosin und Rose bengale) vermindern die Empfindlichkeit der Emulsion und es fehlt den Negativen leicht an der nothwendigen Deckung.

Die Wahl des Farbstoffes hängt von der Farbenempfindlichkeit ab, die man der Platte zu ertheilen wünscht; die praktische Ausführung des Verfahrens bleibt bei allen Eosinfarbstoffen dieselbe.

Fluoresceïn macht für die rein grünen, Eosin gelbstich und Erythrosin für die gelbgrünen und Rose bengale für die gelben Strahlen empfindlich.

Das Färben der Emulsion mit Eosinsilber kann in verschiedener Weise geschehen: man versetzt die Emulsion mit gelöstem Eosinsilber oder man bildet das Eosinsilber in der Emulsion selbst, durch Zusatz einer Eosin- und Silbersalz-Lösung oder endlich man giesst die Platten mit einer durch Eosin gefärbten Emulsion und badet sie vor der Exposition in einer schwachen Silbernitrat-Lösung (Emulsions-Badeprocess).

Sensibilisirung mit gelöstem Eosinsilber.

Diesen Vorgang hat Dr. E. Albert bereits vor vielen Jahren eingeschlagen und die von ihm erzielten Resultate haben die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Photographie mit Eosinsilber-Emulsion gelenkt.

Dr. Albert hat nur das Princip seines Verfahrens veröffentlicht, die Bereitung seiner Emulsion aber nicht

bekannt gegeben; sie kann aber, sowie die zugehörige Farbstoff-Lösung, käuflich bezogen werden. Dr. Albert verwendet nach den gemachten Mittheilungen eine Lösung von Eosinsilber in Ammoniak, die, um die Wirkung der blauen Strahlen abzuschwächen, einen Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak enthält. Man kann eine solche Farbstoff-Lösung in folgender Weise herstellen:

0,5 g Eosinsilber (aus gelbstichigem Eosin) werden mit 2 ccm Ammoniak und 40 ccm absolutem Alkohol bis zur Lösung erwärmt und dann 60 ccm Alkohol zugefügt. Bei der Darstellung des Eosinsilbers aus käuflichem Eosin erhält man meist ein mit Jod- oder Bromsilber verunreinigtes Präparat, das in Ammoniak nicht vollkommen löslich ist. Die in der angegebenen Weise hergestellte Lösung enthält überschüssiges Ammoniak, das eine Verschleierung der Platten verursachen würde, daher durch eine Säure abgestumpft werden muss. Man benutzt zu diesem Zwecke eine Lösung von Pikrinsäure in Alkohol 1:10 und fügt von dieser so viel (20—30 ccm) der Eosinsilber-Lösung zu, bis eine schwache, bleibende Trübung eintritt. Man filtrirt, fügt 10 ccm reines Glycerin zu und verdünnt schliesslich mit Alkohol auf 150 ccm.

Beabsichtigt man, das Eosinsilber im Verein mit Cyanin zu gebrauchen, so darf die Farbstoff-Lösung keine Pikrinsäure enthalten, man neutralisirt in diesem Falle mit einer Mischung von 2 ccm Salpetersäure und 40 ccm Alkohol.

An Stelle dieses Eosinsilbers kann auch Rose bengale-Silber verwendet werden (Dr. E. Albert's Roth-Sensibilisator).

Die mit ammonikalischen Eosinsilber-Lösungen sensibilisirten Emulsionen sind nur kurze Zeit haltbar; sie arbeiten anfänglich äusserst klar und kräftig, bald aber tritt Schleier ein, die Negative werden flau, fleckig etc., die gefärbte Emulsion ist unbrauchbar geworden. Die

Dauer der Brauchbarkeit hängt von Umständen ab, die noch nicht aufgeklärt sind. Zuweilen hält sich die gefärbte Emulsion 2—3 Tage vollkommen brauchbar, ein anderes Mal ist sie schon nach 2—3 Stunden verdorben. Jedenfalls spielt die Temperatur eine hervorragende Rolle; bei warmer Witterung gehen die Emulsionen rasch zu Grunde.

Die Eosinsilber-Lösung erleidet bei längerer Aufbewahrung eine Veränderung. die sich durch geringere Empfindlichkeit der gefärbten Emulsion bemerkbar macht. Nach Dr. J. M. Eder[1]) erhalten solche Farbstoff-Lösungen durch Zusatz von Silbernitrat wieder ihre ursprüngliche Wirksamkeit.

Zu je 6 ccm der Lösung fügt man 12 Tropfen alkoholische Silbernitrat-Lösung (hergestellt durch Kochen von Silbernitrat mit 90proc. Alkohol) und löst den entstehenden Niederschlag von Eosinsilber durch einen Tropfen wässeriges Ammoniak wieder auf.

Ausführung des Verfahrens.

Man benutzt für diesen Process eine mit Narcotin oder besser Narcotinacetat sensibilisirte, nicht angesäuerte Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion. Vor dem Gebrauche versetzt man das voraussichtlich nothwendige Quantum mit $^1/_{10}$ Volumen der Farbstoff-Lösung, schüttelt gut durch und lässt ca. fünf Minuten abstehen. Dann giesst man die Platte, legt sie, sobald die Schichte erstarrt ist, in die Cassette und bringt sie zur Exposition. Wegen des Glycerinzusatzes erhält sich die Platte bei nicht zu warmer Temperatur ca. $^1/_2$ Stunde feucht und brauchbar. Nach der Exposition wird reichlich mit Wasser abgespült, bis dieses glatt abläuft, dann lässt man gut abtropfen und übergiesst mit dem Entwickler. Sowohl Hydrochinon als auch Glycin liefern gute Resultate.

---

1) Photographische Correspondenz 1889, Seite 108.

Die gefärbte Emulsion ist sehr empfindlich für grüngelbe Strahlen, daher das Giessen der Platte, sowie alle anderen Operationen bei gedämpftem, rothen Licht vorgenommen werden müssen.

Sensibilisiren mit Eosin und Silbersalz.

Diese Modification des Albert'schen Verfahrens wurde von Dr. Jonas in der Lehr- und Versuchs-Anstalt für Photographie und Reproductions-Verfahren ausgearbeitet und in der Photographischen Correspondenz 1891 publicirt.

Das Verfahren ist insofern von Werth, als es die rasche Herstellung von Farbstoff-Lösungen mit verschiedenen Eosinen bei Versuchs-Arbeiten ermöglicht.

Dr. Jonas benutzt bei Bereitung der nachstehenden Lösungen einen ziemlich bedeutenden Zusatz von destillirtem Wasser, wodurch das Entstehen der früher (Seite 30) beschriebenen, durchsichtigen Flecke vermieden werden soll. Obwohl der erwähnte Fehler durch einen Wasserzusatz thatsächlich zu beseitigen ist, erscheint dieser doch keineswegs rathsam, da ein wässeriges Collodium für Präparation etwas grösserer Platten nicht verwendbar ist. Aus diesem Grunde hat der Verfasser den Wasserzusatz in den folgenden Vorschriften entfallen lassen.

a) Eosin-Lösung:

Eosin (gelb- oder blaustichig)	4 g,
abs. Alkohol	500 ccm.

b) Silber-Lösung:

Silbernitrat 3,4 g in 5 ccm destillirtem Wasser gelöst und mit so viel concentrirtem wässerigen Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, worauf man mit Alkohol auf 200 ccm verdünnt.

c) Lösung von pikrinsaurem Ammoniak:

Pikrinsäure	3 g,
absoluter Alkohol . . .	300 ccm.

Die Lösung wird mit Ammoniak genau neutralisirt.

Zum Gebrauche mischt man:

Lösung a)	75 ccm,
„ b)	30 „
„ c)	30 „
chem. reines Glycerin .	20 „
abs. Alkohol	45 „

Diese Eosinsilber-Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und ist anstandslos haltbar.

Vor dem Gebrauche versetzt man die nothwendige Menge Emulsion mit $^1/_5$ Volumen Farbstoff-Lösung und verfährt im Uebrigen ganz in der früher angegebenen Weise.

Emulsions-Badeprocess.

Dieses Verfahren gewährt gegenüber den früher angeführten eine Reihe von nicht zu unterschätzenden Vortheilen. Die Eosin-Emulsion (ohne Silberzusatz) ist vollkommen haltbar, da ein Jahr alte Proben in einem warmen Lokale aufbewahrt, keinerlei ungünstige Veränderungen erlitten hatten. Ein Verlust von Emulsion ist daher ausgeschlossen, denn das von der Platte abfliessende Collodium wird gesammelt, verdünnt und ist für eine spätere Verwendung wieder geeignet.

Die Grüngelb-Empfindlichkeit der reinen Bromsilber-Emulsion ist vor dem Baden so gering, dass alle Manipulationen bei hellem, rothen Licht vorgenommen werden können, was besonders das Giessen grosser Formate sehr erleichtert. Wegen der Unveränderlichkeit der Emulsion erhält man stets gleichartige photographische Schichten, alle Negative sind von gleicher Farbe und Charakter, eine successive Veränderung des Präparates, wie bei der Eosin-

silber-Emulsion ist gänzlich ausgeschlossen. Der Emulsions-Badeprocess ist endlich auch das wohlfeilste Verfahren, weil die Emulsion vollkommen verbraucht werden kann und die Kosten für das $^1/_2$ proc. Sensibilisirungsbad nicht in Betracht kommen. Am besten geeignet für diesen Process ist die Silberoxydammoniak-Emulsion mit Narcotin- oder Codeïnzusatz.

Ausführung des Verfahrens.

Färben der Emulsion. 1000 ccm Emulsion werden mit 25 ccm Farbstoff-Lösung (durch Säure gefällter Farbstoff in absolutem Alkohol 1:150 gelöst, Seite 78) und im Falle die Emulsion noch nicht angesäuert wurde, mit 5 ccm Aethylschwefelsäure (Seite 43) versetzt und gut durchgeschüttelt. Es erscheint zweckmässig, die Emulsion erst 2—3 Wochen nach dem Anfärben in Gebrauch zu nehmen, da mit zunehmendem Alter nicht nur die Empfindlichkeit wächst, sondern sich auch die sonstigen photographischen Eigenschaften (Reinheit der Schichte, Klarheit, Brillanz etc.) bessern.

Giessen der Platten. Eine Vorpräparation der Glasplatten mit Gelatine oder Kautschuk-Lösung ist durchaus überflüssig, ja sie ist in gewisser Beziehung schädlich, da der noch feuchte Ueberzug Staubtheilchen, Fasern etc. festhält, die dann das gleichmässige Ueberziehen mit Emulsion beeinträchtigen. Emulsionsschichten, die in noch feuchtem Zustande in wässerigen Flüssigkeiten gebadet werden, haben überhaupt wenig Neigung abzuschwimmen. Es genügt daher vollständig, die Platten mit verdünnter Salpetersäure zu reinigen und in der üblichen Weise mit Alkohol zu putzen. Um das Abspringen der Schichte beim Trocknen zu verhindern, was bei verstärkten Platten zuweilen vorkommen kann, werden die Plattenränder mittels eines Quarzsteines matt geschliffen oder mit Kautschuk-Lösung bestrichen.

Vor dem Giessen schüttelt man die Emulsion auf, bis das etwa am Boden ausgeschiedene Bromsilber in der Flüssigkeit vertheilt ist und lässt 5—10 Minuten abstehen. Das Giessen erfolgt in der beim nassen Jodsilberprocess üblichen Weise. Die Emulsionsschichte soll so deckend sein, dass man das Dunkelkammerfenster in der Durchsicht kaum wahrnimmt.

Das von der Platte abfliessende Collodium kann man bei sorgsamer Vermeidung von Verunreinigungen in das Aufgussgefäss zurücklaufen lassen und wenn man dadurch ein Dickwerden der Emulsion bemerkt, verdünnt man entsprechend mit Alkohol-Aether.

Als Aufgussgefäss benutzt man am besten einen starkwandigen Glasbecher, den man, um das Verdunsten des Aether-Alkohols zu verhindern, unter einen Pappendeckelsturz mit Quecksilber-Abschluss stellt.

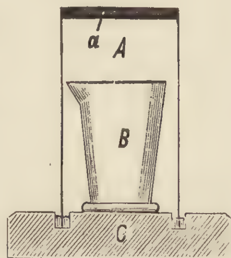


Fig. 3.

Nebenstehende Figur 3 stellt eine für diesen Zweck geeignete Vorrichtung dar. *A* ist eine Pappendeckelhülse von 10—15 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, *B* das Aufgussglas und *C* ein massiver Holzklotz, der mit einer kreisrunden Rinne versehen ist, in welche Quecksilber eingefüllt wird. Um das Einsinken der Hülse in das Quecksilber zu ermöglichen, muss diese durch eine am Deckel angebrachte Bleiplatte *a* entsprechend beschwert werden. Das Quecksilber vermittelt einen vollkommen licht- und luftdichten Abschluss und das Trocknen des Collodiums an den Wänden des Glases wird verhindert, was von Wichtigkeit ist, weil sonst die sich bildenden Häute beim Aufgiessen der Platte sich ablösen und zur Bildung von Knoten in der Emulsionsschichte Veranlassung geben.

Sensibilisiren der Platte. Sobald die Tropfenbildung an der Abflussecke der Platte aufhört, die Emul-

sionsschichte also erstarrt ist, erfolgt die Sensibilisirung in einer Lösung von 3—5 g Silbernitrat in 1000 ccm Wasser.

Die Lösung soll neutral sein und das Ansäuern derselben wäre schädlich.

Man führt dieses Baden der Platte am besten in flachen Tassen in der, beim nassen Jodsilberprocess üblichen Weise aus. Man legt die Platte mit der Schichtseite nach oben in die Flüssigkeit, hebt sie nach einigen Minuten auf und bewegt sie einigemale auf und ab, bis die Lösung glatt über die Schichte läuft, die sogenannten Fettstreifen also verschwunden sind.

Das Baden der Platte erfordert keinerlei Aufmerksamkeit, sogenannte Wellenschläge wie beim nassen Jodsilber-Verfahren kommen nicht vor. Die Zeit der Sensibilisirung ist ohne Einfluss, es ist gleichgiltig, ob die Platte zwei Minuten oder eine Stunde im Silberbade verbleibt.

Bei sehr hoher Temperatur und bei voraussichtlich langen Expositionen kann man dem Silberbad pro Liter 10 ccm Glycerin zusetzen.

Das Silberbad kann lange Zeit benutzt werden, denn der Verbrauch an Silber ist ein kaum wahrnehmbarer, dagegen ercheint es geboten, das Bad zeitweilig zu filtriren.

Das Exponiren der Platte. Die Lichtempfindlichkeit der Emulsions-Badeplatte übertrifft jene der nassen Jodsilberplatte um das 3—4 fache, jene der Ducos'schen Eosinplatte (nasses Verfahren mit Eosin-Collodium und zwei Silberbädern) um das 5—6 fache. Man benöthigt daher für die Reproduction eines Oelgemäldes bei Sonnenbeleuchtung und Anwendung eines Reproductions-Objectivs eine Expositionszeit von ca. 1 Minute, die durch Vorschalten einer mit Aurantia-Lösung gefüllten Cuvette auf das Doppelte verlängert wird.

Das Entwickeln und Fixiren. Nach der Exposition spült man die Platte mit der Brause reichlich ab, lässt

abtropfen und übergiesst mit dem Entwickler. Am zweckmässigsten ist bei diesem Processe der Glycin-Entwickler zu verwenden, der in concentrirter Form vorräthig gehalten wird.

Bei sehr heissem Wetter erscheint es zuweilen geboten, mit etwas Bromzusatz zu entwickeln; man benutzt dann pro 100 ccm verdünnten Entwickler ca. 5 Tropfen Bromkalium-Lösung 1:10.

Bei richtiger Exposition erscheint das Bild nach 2—3 Secunden und nimmt rasch an Kraft zu, so dass die Entwicklung in 1—2 Minuten vollendet ist.

Soll das Negativ einen zarten, transparenten Charakter haben, wie dies für Lichtdruck gefordert wird, so exponirt man genügend lang, benutzt einen mehr verdünnten Entwickler (1:20) und spült ab, sobald alle Details erschienen sind. Fordert man übermässige Deckung, so verwendet man einen concentrirten Entwickler (1:10), exponirt nicht allzu reichlich und entwickelt, bei etwas Bromzusatz, bis die gewünschte Kraft erreicht ist.

Nach beendeter Entwicklung wird abgespült und durch Uebergiessen mit unterschwefligsaurem Natron fixirt.

Von grösster Wichtigkeit ist es, jede noch so geringe Verunreinigung der Schichte mit unterschwefligsaurem Natron zu vermeiden. Spuren dieser Substanz, in die Emulsion gebracht, machen sie vollkommen unbrauchbar und durch unterschwefligsaures Natron verunreinigte Schichten zeigen in der Durchsicht dunkle, in der Aufsicht metallisch glänzende Flecke. Verunreinigungen der Emulsion mit löslichen Jodsalzen schädigen gleichfalls deren Eigenschaften in hohem Grade. Die Empfindlichkeit nimmt ab und die Negative zeigen einen flauen, transparenten Charakter. Dieser Umstand verdient namentlich in solchen Ateliers Beachtung, wo gleichzeitig der nasse Badeprocess ausgeübt wird, da hier eine Verunreinigung der Emulsion mit Jodcollodium leicht möglich ist.

Das Verstärken und Abschwächen der Negative wird in der (S. 40 u. 42) angegebenen Weise durchgeführt.

Das Vollenden der Negative. Alle mit Eosin sensibilisirten Collodium-Emulsionsplatten zeigen nach dem Fixiren einen röthlichen Farbenton, der durch reichliches Waschen entfernt werden muss. Die Eosinfarbe des Negativs wirkt nämlich beim Copiren ähnlich wie ein über die Matrize gespanntes Blatt Papier oder eine Mattlackschichte, daher man sehr brillante, oft harte Copien erhält. Da die rothe Farbe in kurzer Zeit ausbleicht, so liefern derartige Negative anfangs Copien von wesentlich anderem Charakter als später. Auch ist die Collodiumschichte bei grösseren Platten nicht an allen Stellen von gleicher Dicke, daher erscheint die Abflussseite intensiver gefärbt, was sich beim Copiren geltend macht. Bei zu stark angefärbter Emulsion ist man gezwungen, die Eosinfarbe durch Uebergiessen mit verdünntem Alkohol zu entfernen. Die letzten Reste des Eosins verschwinden beim Lackiren der Platte vollständig, weil fast alle Lacke sauer reagiren und das Eosin entfärben.

Beim Lackiren werden die Negative etwas transparenter, die Farbe ändert sich aber von Schwarzgrau in Bräunlichschwarz, daher die Deckkraft keine Veränderung erleidet.

Mit Silber verstärkte Negative nehmen beim Lackiren einen schwarzblauen Ton an, werden gleichzeitig transparenter und haben dann ungefähr dieselbe Dichte wie in nassem Zustande.

B. Cyaninplatten.

Obwohl das Rose bengale wegen seiner Sensibilisirung für gelbe Strahlen gewisse rothe Pigmente, z. B. Zinnober, genügend hell wiedergiebt, so benöthigt man in einzelnen Fällen doch auch Platten, die einen kräftigen Orange-Sensibilisator enthalten. So reicht bei der Reproduction

eines Oelgemäldes, in welchem viel blaustichiges Roth vertreten ist, die Rose bengale-Platte nicht aus und ebenso wenig ist sie für die Herstellung der blauen Druckplatte im photographischen Drei-Farbendruck zu gebrauchen.

Das Cyanin liefert in diesen Fällen vollkommen zufriedenstellende Resultate.

Wie schon oben erwähnt, können feuchte Bromsilber-Emulsionsschichten durch Cyanin nur sensibilisirt werden, wenn der Bromid-Ueberschuss durch einen genügenden Zusatz von Silbernitrat eliminirt wird. Dieser Zusatz ist keineswegs leicht und sicher durchzuführen, weil zu wenig nicht wirksam ist, ein geringes Zuviel aber die Orange-Empfindlichkeit vollkommen vernichtet. Ueberdies kommt der mit Cyanin sensibilisirten Bromsilberplatte nur eine geringe Farbenempfindlichkeit zu, erfordert daher bei Anwendung eines gelben Strahlenfilters sehr lange Expositionen, sie neigt leicht zur Verschleierung und ist einem raschen Verderben unterworfen.

Besser bewährt hat sich ein Zusatz von in Ammoniak gelöstem Eosinsilber und obwohl die derart gefärbte Emulsion nur kurze Zeit verwendbar bleibt, erreicht man doch wenigstens mit Sicherheit immer die gewünschte Orange-Empfindlichkeit, da diese durch einen Ueberschuss des Eosin-Farbstoffes nicht geschädigt wird. Man versetzt 100 ccm nicht saurer Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion mit 3 ccm Eosin-Lösung (mit Salpetersäure neutralisirt) und 3 ccm Cyanin-Lösung 1:500 und verfährt im Uebrigen nach der auf Seite 87 angegebenen Weise.

In gewissen Fällen stört die Gelbgrün-Empfindlichkeit des Eosins; man kann diese zwar durch ein Rose bengale-Filter eliminiren, es sind aber dann unverhältnissmässig lange Expositionen nothwendig.

Aus diesen Gründen konnte sich die Cyaninplatte bisher nicht einbürgern, sie war schwierig zu behandeln

und nur wo es unbedingt nothwendig erschien, gelangte sie zur Anwendung.

Erst durch Benutzung einer Chlor-Brom-Emulsion ist die Herstellung von Cyanin-Emulsionsplatten möglich geworden, die sich ebenso sicher wie die Eosinplatten behandeln lassen und welchen eine hohe Empfindlichkeit für die Orange-Strahlen zukommt. Dabei ist die gefärbte Emulsion auch längere Zeit vollkommen haltbar.

Praktische Durchführung. 500 ccm Chlor-Brom-Emulsion (Seite 52) werden mit 10 ccm Chlorcyanin-Lösung 1:500 und 20 ccm Narcotin-Lösung 1:100 versetzt. Narcotin ist in Alkohol sehr schwer löslich, daher diese Lösung in warmem Zustande zugesetzt werden muss. An Stelle dieses Alkaloïdes kann auch das leicht lösliche Codeïn benutzt werden. Das Alkaloïd soll nicht nur als chemischer Sensibilisator wirken, sondern hat auch den Zweck, etwa vorhandene Spuren von Säure, welche eine Entfärbung des Cyanins zur Folge hätten, abzusättigen. Die Emulsion kann zwar gleich verwendet werden, doch ist es besser, sie erst nach einigen Stunden in Gebrauch zu nehmen, da sie dann einen höheren Grad von Empfindlichkeit zeigt. Nach dem Giessen werden die Platten in destillirtem Wasser gebadet, bis die sogenannten Fettstreifen verschwunden sind und gelangen in noch nassem Zustande zur Exposition. Die Platten erfordern eine ungefähr doppelt so lange Belichtung wie die oben beschriebenen Eosin-Badeplatten. Im Uebrigen bleiben für die Durchführung dieses Processes die früher angegebenen Grundsätze massgebend, nur empfiehlt es sich, bei kleinen Platten die Entwicklung in einer Tasse vorzunehmen.

C. Eosin-Cyaninplatten.

Bei der orthochromatischen Aufnahme von Gemälden reicht in manchen Fällen die reine Eosin- oder Cyaninplatte nicht aus, weil erstere nicht rothempfindlich ist,

letztere aber das Grün zu dunkel und das Roth zu hell wiedergibt. In solchen Fällen scheint es geboten, beide Sensibilisatoren gemeinschaftlich zu verwenden.

Man versetzt zu diesem Zwecke 100 ccm Chlor-Brom-Emulsion mit 1 ccm Eosin-Lösung 1:150 (Seite 78), 2 ccm Chlorcyanin-Lösung 1:500 und 5 ccm Narcotin-Lösung 1:100 und verfährt im Uebrigen in der, für Cyaninplatten angegebenen Weise.

D. Chlorophyllplatten.

Für die orthochromatische Photographie ist ein Sensibilisator für die rothen Strahlen nicht nur überflüssig, er entspricht auch in seinen Wirkungen gar nicht dem angestrebten Ziele, die Pigmentfarben entsprechend ihrer Helligkeit wiederzugeben.

Eine nur für die rothen Spectralstrahlen empfindliche Platte setzt das Blau und Grün in Schwarz um und bringt das Roth mindestens ebenso hell wie das Gelb. Aus Fig. 7, Tafel III ist diese Wirkung ersichtlich. Mit rothempfindlichen Platten hergestellte Negative können aber vielleicht für Zwecke des farbigen Lichtdruckes benutzt werden und aus diesem Grunde wurde das Chlorophyll als Sensibilisator hier aufgenommen.

Bei Verwendung des Chlorophylls hat man zu berücksichtigen, dass dieses nicht nur für die rothen, sondern auch für die gelben und grünen Strahlen empfindlich macht. Will man daher die Sensibilisirung lediglich auf den rothen Strahlenantheil beschränken, so muss ein gelbes Strahlenfilter mit einem violetten (z. B. Rose bengale) combinirt werden.

Chlorbrom-Emulsionen werden durch Chlorophyll ziemlich kräftig sensibilisirt, nur hat man zu berücksichtigen, dass zu viel Farbstoff die Empfindlichkeit der Platte in noch höherem Masse schädigt, als dies bei Cyanin der Fall ist.

Praktische Durchführung. Man färbt die Chlorbrom-Emulsion mit der Seite 83 angegebenen Chlorophyll-Lösung in der Weise an, dass die gelbgrüne Färbung bei einer im Tageslicht besehenen Probe kaum merkbar ist, giesst die Platte, badet in destillirtem Wasser, exponirt nass und entwickelt bei genügendem Bromidzusatz.

Statt die Chlorophyll-Lösung mit der Emulsion zu mischen, kann man auch die mit der ungefärbten Emulsion überzogene Platte mit einer verdünnten alkoholischen Chlorophyll-Lösung übergiessen und dann in destillirtem Wasser baden.

Selbstverständlich muss die Platte gegen die Wirkung der rothen Dunkelkammer-Beleuchtung sorgfältigst geschützt werden.

Bei dem Giessen wende man sich vom Lichte ganz ab und während des Wässerns bedecke man die Tasse. Das Entwickeln geschieht gleichfalls am besten in einer bedeckten Tasse und man besichtige das Bild erst, wenn angenommen werden kann, dass die Entwicklung nahezu vollendet ist.



5. Ueber die Anwendung der farbenempfindlichen Platten für die Gemälde-Reproduction.

Der Begriff der Helligkeit einer Farbe ist keineswegs ein so klarer, wie es bei oberflächlicher Betrachtung dieses Gegenstandes zu sein scheint. Abgesehen davon, dass bei wechselnder Intensität der Beleuchtung die scheinbare Helligkeit der Pigmente eine verschiedene ist, spielt hier auch die individuelle Anschauung eine Rolle. Es unterliegt zwar keinem Zweifel, dass Jedermann Chromgelb heller als Ultramarin erklären wird, die Anschauungen werden aber verschieden sein, wenn helles Ultramarin oder Grüngelb mit Zinnober zu vergleichen ist.

Ein Mass für die Umsetzung der Farben in gleichgefärbte Töne existirt nicht; die Farbe ist eine nicht zu ersetzende Empfindung und der Zeichner oder Kupferstecher wird sich beim Copiren eines Gemäldes nicht von kritischen Erwägungen über den Helligkeitswerth der Farben leiten lassen, er wird seiner subjectiven Empfindung folgen und das Hauptaugenmerk auf den Effect des Ganzen richten. — Die chemische Wirkung der Strahlen steht mit der physiologischen bei der Farbenwahrnehmung in gar keinem Zusammenhang und wir können nur trachten, durch passende Wahl und entsprechende Durchführung des photographischen Processes jenem Effecte nahe zu kommen, den wir als charakteristisch für die Gesammtwirkung des Bildes empfinden.

Aus diesem Grunde erscheint uns die mangelhafte Umsetzung der Farben gar nicht so störend, als man es erwarten sollte. Eine Farbentafel mit nebeneinander liegenden glatten Tönen ist viel schwieriger richtig zu photographiren als ein Gemälde, denn bei ersterer richten wir unsere Aufmerksamkeit ausschliesslich auf die richtige Umsetzung der Farben, während bei einem Gemälde uns vor Allem die Wirkung der Zeichnung fesselt.

Es ist daher gerechtfertigt, in der Praxis den photographischen Process den jeweilig bestehenden Verhältnissen anzupassen, nach der Beschaffenheit des Gemäldes zu variiren und dabei, auch auf Kosten einer ganz richtigen Farbenumsetzung der Bequemlichkeit und Sicherheit des Verfahrens Rechnung zu tragen.

Alle farbenempfindlichen Platten verlangen eigentlich stets ein gelbes Strahlenfilter, da sie ohne dieses gelbe und blaue Pigmente nicht im richtigen Helligkeitswerthe wiedergeben und doch wird man ein solches in vielen Fällen entbehren können.

Bei Gemälden, welche hauptsächlich durch ihre Zeichnung wirken, genügt eine weniger exakte Umsetzung der

Farben als bei solchen, die nur auf coloristischen Effecten basiren, wie dies z. B. bei Farbenskizzen der Fall ist.

Bei der Reproduction durch Lichtdruck oder die photographischen Copir-Verfahren kann eine event. nothwendige Retouche nur in sehr beschränktem Masse auf dem Negativ vorgenommen werden, während sich bei der Photogravure sehr leicht einzelne Töne auf der Kupferplatte aufhellen lassen. Die ersteren Verfahren verlangen also vollkommenere Negative als das letztere.

Die mit Eosin gelbstich sensibilisirte Platte reicht in allen Fällen aus, wenn im Gemälde nicht rothe Töne charakteristisch vorherrschen.

Halbton-Originale jeder Art, Tusch- und Sepia-Zeichnungen, Photographien etc. reproducirt man mit dieser Platte ohne Gelbscheibe, nur bei braunen Zeichnungen mit hellen, weissen Lichtern, die das Zustandekommen harter Negative begünstigen, benutzt man ein gelbes Strahlenfilter um den blauen Antheil des weissen Lichtes zu eliminiren, dessen Wirksamkeit also zu verringern.

Ist in einem Gemälde helles Blau neben Gelb nicht zu reichlich vertreten oder ist deren richtige Wiedergabe ohne entscheidenden Einfluss auf den Gesammt-Effect, so kann bei Verwendung von Collodium-Emulsionsplatten das Vorschalten eines gelben Strahlenfilters entfallen. Sind keine ausgedehnten Orangeflächen vorhanden, ist auch gelbstichiges Grün nicht zu reichlich vertreten, so genügt ein Pikrinsäurefilter oder eine sehr lichte Gelbscheibe. Muss aber Orange möglichst hell werden, soll es sich beispielsweise von hellem Cobaltblau licht abheben, oder soll Gelbgrün nicht zu hell erscheinen, so muss ein dunkles Orangefilter benutzt werden (Aurantia oder Kaliumdichromat), was allerdings auch die vielleicht nicht wünschenswerthe Umsetzung des gesättigten Blau in Schwarz zur Folge haben wird.

Wird der Gemälde-Charakter durch ein gelbstichiges Roth beherrscht, so genügt die Rose bengale-Platte, bei blaustichigem Roth muss die Cyaninplatte zur Anwendung gelangen. Muss in letzterem Falle das Strahlenfilter dunkel gewählt werden und ist Grün charakteristisch vertreten, so muss zu dessen Aufhellung eine gleichzeitige Eosin-Sensibilisirung platzgreifen.

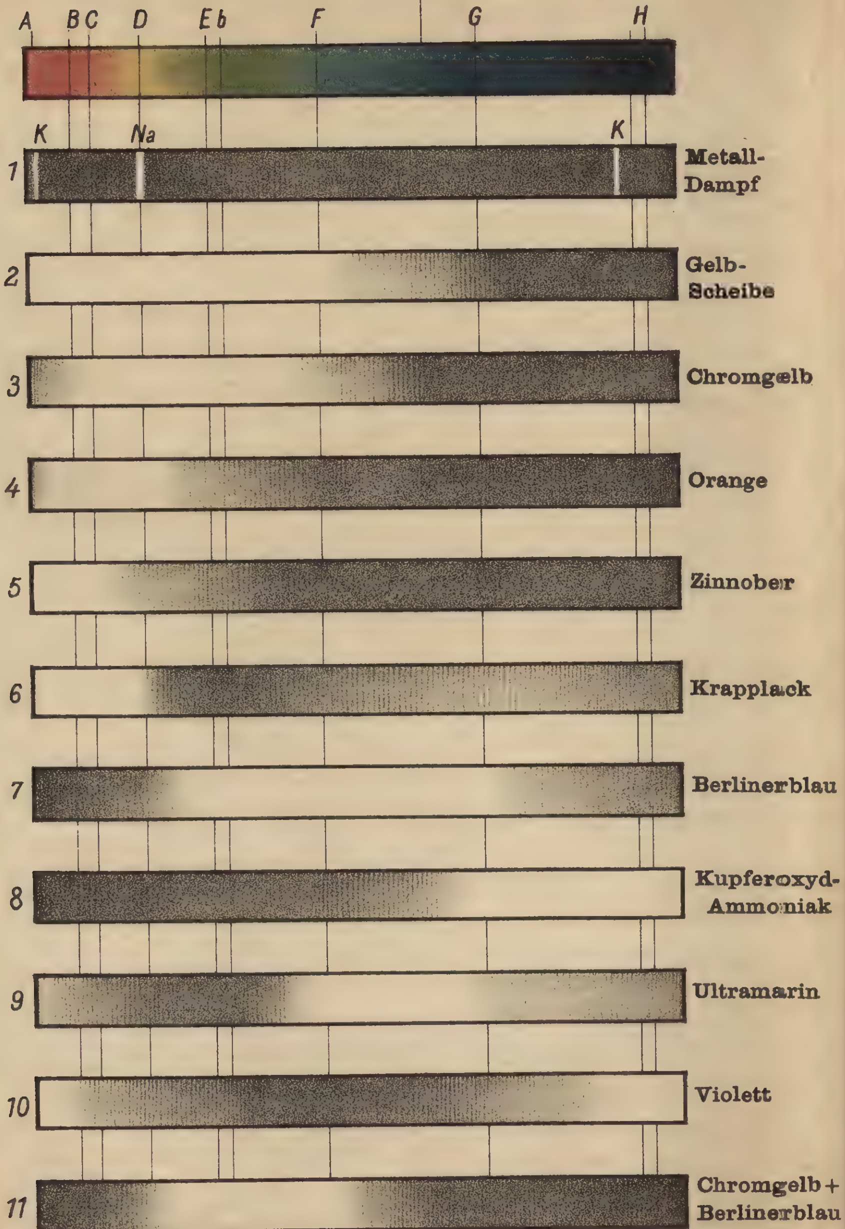
So wichtig auch die Berücksichtigung dieser Momente ist, garantiren sie allein doch nicht für einen unbedingten Erfolg. Der Photograph muss sein Hauptaugenmerk auf die Wiedergabe der jedem Bilde eigenthümlichen Stimmung richten; die farbenempfindliche Platte unterstützt ihn hierbei wesentlich, sie genügt aber nicht, wenn ihm das Geschick für das passende Variiren des Negativprocesses, die Auffassung für den Charakter des Gemäldes und die Beurtheilungsgabe für das Negativ fehlt.

Abgesehen von einer passenden Beleuchtung, die stets der Malweise des Bildes angepasst werden muss, spielt die Expositionszeit eine hervorragende Rolle.

Das sogenannte Ausexponiren ist nicht immer am Platze, oft verlangt das Bild eine scheinbare Unterexposition und die vielleicht fehlende Deckung muss dann durch Verstärken erreicht werden. Dies ist beispielsweise bei leichten Feder- und Bleistift-Zeichnungen und Aquarellen der Fall, ist aber auch bei düster gehaltenen Gemälden, Nachtstücken etc. nothwendig.

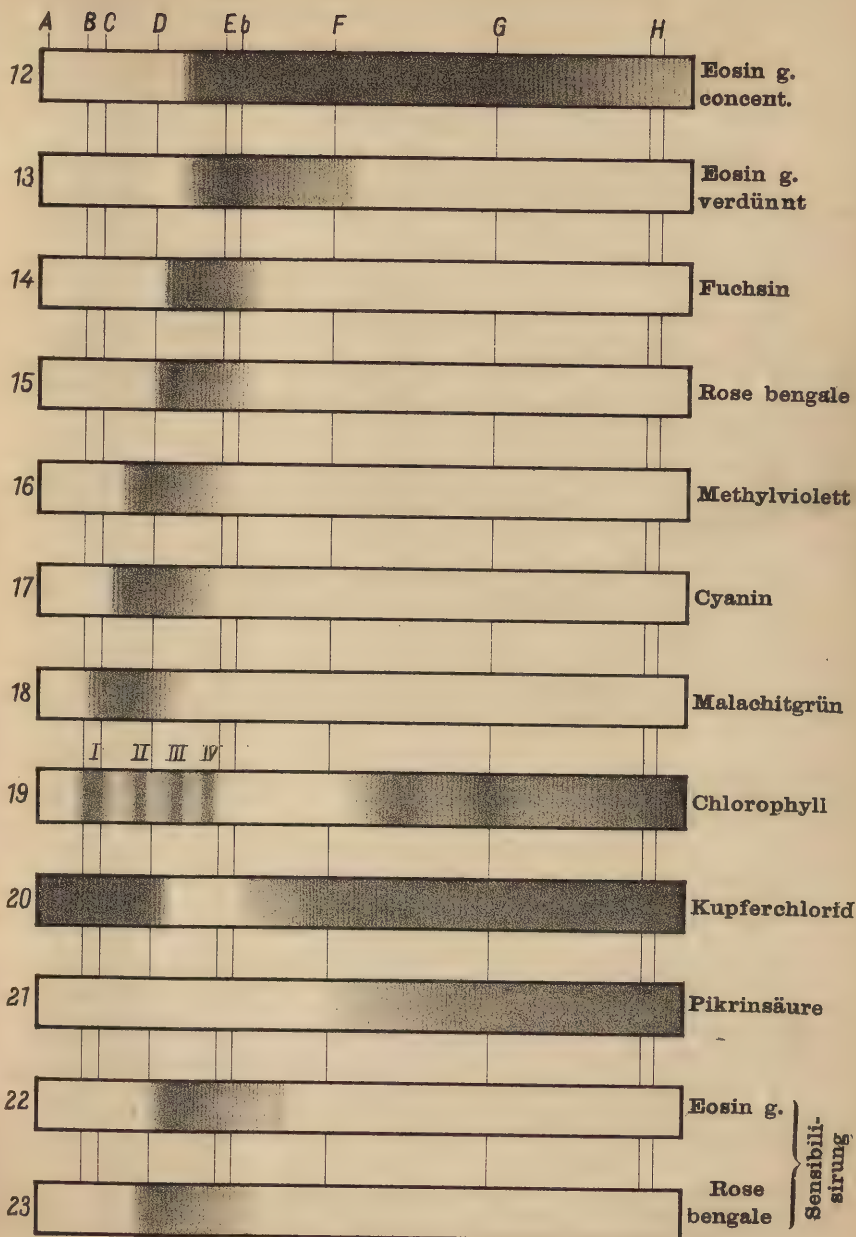


Alphabetisches Sach-Register.



Verlag von Wilh. Knapp, Halle a. S.

Beilage zu Hüb



ollodion-Emulsion.

Lith. und Druck von Hermann Springer, Leipzig.

